# Spektrographische Studien

## in der Auraminreihe im ultravioletten Licht.

---

Thèse

présentée à la Faculté des Sciences

de

l'Université de Neuchâtel

pour

obtenir le grade de docteur ès sciences

par

**Sonia Favre-d'Ambroumian**

**de Bakou** (Caucase)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser

1914

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555007_0051

# Spektrographische Studien

## in der Auraminreihe im ultravioletten Licht.

---

Thèse

présentée à la Faculté des Sciences

de

l'Université de Neuchâtel

pour

obtenir le grade de docteur ès sciences

par

**Sonia Favre-d'Ambroumian**

**de Bakou** (Caucase)

ACAD.
LUGD.BAT
BIBL.

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser
1914

La Faculté des Sciences, sur le rapport de M. M. les professeurs *O. Billeter* et *A. Berthoud,* autorise l'impression de la présente thèse, sans émettre d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, avril 1914.

Le doyen de la Faculté des Sciences:
A. JAQUEROD.

A ma chère famille.

Die vorliegende Arbeit wurde im organischen und physikalischen Laboratorium der Städtischen Höheren Chemieschule zu Mülhausen i. Elsass in der Zeit vom November 1912 bis Dezember 1913 auf Veranlassung von Prof. Dr. *Grandmougin* ausgeführt und von Dr. *H. Zickendraht* für den physikalischen Teil geleitet.

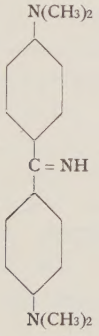
Es ist mir eine angenehme Pflicht, den genannten Herren sowie Herrn Direktor Dr. *E. Noelting* für ihre wertvollen Ratschläge und das stete Interesse und Wohlwollen, welches sie der Arbeit entgegengebracht haben, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

# Spektrographische Studien in der Auraminreihe.

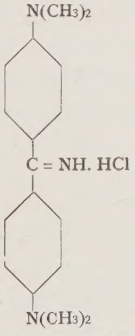
## I. Einleitung.

Das Auramin ist im Jahre 1883 von Caro und Kern[1]) entdeckt worden, kurz nachdem sein Ausgangsmaterial, das Michlersche Keton, technisch zugänglich wurde. Aus diesem Körper entsteht der Farbstoff durch einfaches Zusammenschmelzen mit Salmiak und $Zn\,Cl_2$. Man hat auch bald nachher gefunden, dass beim Ersatz des Salmiaks durch aromatische Basen, wie Anilin, Toluidin, Phenylendiamin usw. auch Homologe des Auramins darstellbar sind, die allerdings zu keiner besonderen technischen Wichtigkeit gelangten. Wenn auch die grossen Hoffnungen, die an das Erscheinen des Auramins geknüpft worden sind, nur teilweise in Erfüllung gingen, wird es doch heutzutage in grossen Mengen dargestellt und nimmt unter allen gelben basischen Farbstoffen unzweifelhaft den ersten Rang ein.

Das wissenschaftliche Interesse wandte sich auch bald dem neuen Farbstoff zu, und so finden wir schon im Jahre 1887 zwei Untersuchungen von Fehrmann[2]) und von Graebe[3]), die sich mit diesem Thema befassen. Als Resultat seiner Untersuchungen stellte Graebe folgende Formel für die Base und das Salz des Auramins auf:




Auraminbase

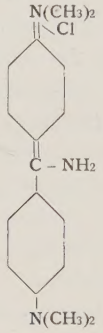



Auraminsalz

[1]) D. R. P. 27889.
[2]) Ber. *20*. 2847 (1887).
[3]) Ber. *20*. 3260 (1887).

Demnach wird die Farbe durch die chromophore Imingruppe (= C = NH) bedingt; Base und Salz besitzen die gleiche Konstitution. Da damals die Auraminbase als eine zitronengelbe Substanz[1]) beschrieben wurde, bot diese Annahme nichts auffallendes.

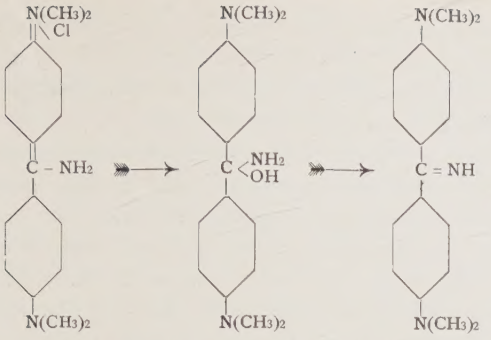
Man erkannte aber bald, dass diese Beobachtung unrichtig sei, da die Auraminbase in reinem Zustande vollkommen farblos ist. Die Farbe entsteht demnach nur bei der Salzbildung, sowie auch beim Fuchsin, wo das gefärbte Salz auch einer farblosen Base entspricht. Da bei dieser Substanz der Farbwechsel unzweifelhaft durch einen Konstitutionswechsel bedingt ist, führt Stock[2]) die Farbe des Auramins auch auf eine ähnliche *chinoide* Umlagerung zurück und formulierte später das Auraminsalz folgendermassen:



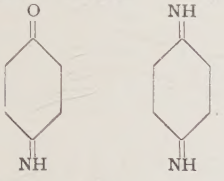

wonach dieses ein Analogon der Triphenylmethanfarbstoffe wird. Diese Ansicht fand rasch Aufnahme in die verschiedensten Lehrbücher, da sie durch weitere Untersuchungen gestützt wurde. Physikalisch-chemische Untersuchungen, die von Hantzsch und Osswald[3]) ausgeführt wurden, bestätigten anscheinend auch diese Formel. Es konnte nämlich festgestellt werden, dass die Leitfähigkeit der Auraminsalzlösungen beim Alkalischmachen nicht plötzlich, sondern ganz langsam zurückgeht, ein typisches Verhalten bei konstitutiven Umlagerungen. Als Zwischenprodukt nimmt Hantzsch hier eine den Carbinolen der Triphenylmethanreihe analoge Base an:

---

[1]) Ber. *20*. 2849 (1887).
[2]) Journ. f. prakt. Chem. *47*. 401 (1893).
[3]) Ber. *33*. 283 (1900).

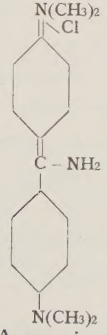


Eine weitere, scheinbar entscheidende Stütze erhielt dann diese Auffassung durch Willstaetter[1]). Die von ihm dargestellten Chinonmono- und -diimin

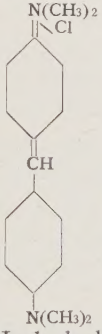


sind nämlich farblos; demzufolge ist die Gruppierung C = NH kein starkes Chromophor und die Farbe des Auramins kann daher auf diese nicht zurückgeführt werden.

So wurde dann die chinoide Formel auf Grund dieser Untersuchungen an Stelle der älteren Graebeschen Formel bis in die neueste Zeit ziemlich allgemein angenommen. Ein prinzipieller Widerspruch gegen diese Formel[2]) blieb aber trotz aller dieser Beobachtungen immer noch bestehen. Ist nämlich das chinoide Auraminsalz ein vollkommenes Analogon des blauen Farbsalzes, welches aus dem Hydrol von Michler entsteht:



Auraminsalz



Hydrolsalz

[1]) Ber. *37*. 4606 (1904).
[2]) Graebe, Ber. *32*. 1681 (1899).

so sollte es demnach eine wenigstens ebenso tiefe Farbe besitzen. Es ist nämlich wohl nicht anzunehmen, dass der Ersatz von H durch $NH_2$ eine besondere Farbänderung, geschweige einen Farbrückgang verursachen könnte.

Dass dieser Punkt eben der entscheidende sei, hat dann im Jahre 1911 Semper[1]) gezeigt. Es ist ihm gelungen, den experimentellen Nachweis zu erbringen, dass sich vom Auramin zwei Reihen von Derivaten ableiten lassen, chinoide und nichtchinoide. Es genügt, die Auraminbase zu acetylieren oder zu benzoylieren und dann anzusäuern, um den Hydrolsalzen vollkommen analoge blaue Salze zu erhalten. Diese Körper sind dann sicher chinoid; für das Auramin selbst, sowie für seine gelben bis orangen Derivate ist aber dadurch die chinoide Form so gut wie ausgeschlossen (Semper).

Trotz der anscheinend unwiderlegbaren Beweiskraft dieser Beobachtungen war diese Frage noch immer nicht definitiv erledigt, denn im Anschlusse an eine Theorie von Piccard[2]) wurde sogar durch Strauss und Zeime[3]) den Semperschen Beobachtungen eine ganz eigentümliche Deutung gegeben, wodurch sie eben für die chinoide Form beweisend sein sollten. Piccard erweitert die alte Nietzki-Schütze-Regel, wonach die Farbvertiefung durch Einführung von Substituenten von gelb über rot und blau nach grün hin geht, durch den Nachweis, dass es möglich sei, über das Grün hinaus zu gelangen und es zu einem Gelb zu vertiefen. Er schlägt vor, diese Farben, in denen sich die erste Farbenfolge zu wiederholen scheint, als Farben höherer Ordnung zu bezeichnen, um damit die äussere Ähnlichkeit der Erscheinung mit dem Wechsel der Interferenzfarben zum Ausdruck zu bringen. In dieser Theorie glauben nun die genannten Autoren den Schlüssel in der Auraminfrage zu finden. Das Auraminsalz in der chinoiden Form unterscheidet sich wie schon erwähnt, vom Hydrolsalz dadurch, dass an Stelle des Wasserstoffatomes eine Aminogruppe eingetreten ist (siehe Seite 4); die stark auxochrome resp. farbvertiefende Wirkung der letzteren würde sich also darin äussern, dass die blaue Farbe des Hydrolsalzes über das Grün hinaus in das sekundäre Gelb übergeführt wird. Wird nun diese Amidogruppe acetyliert (Semper),

---

[1]) Ann. *381*. 234 (1911).
[2]) Ber. *46*. 1843.
[3]) Ber. *46*. 2267.

so verschwindet ihre auxochrome Wirkung vollkommen[1]) und die ursprünglich blaue Farbe tritt wieder zum Vorschein. Man ersieht aus diesen sich widersprechenden Ansichten, dass die rein chemischen Mittel zur Lösung gewisser Konstitutionsfragen anscheinend unzureichend sind, und es daher von Vorteil sein kann, dieselben durch Hinzuziehung neuer Beobachtungsarten zu ergänzen. Man gelangt unter Benützung derselben auch zu einer bessern Deutung des bereits bekannten experimentellen Materials und kann jetzt wohl die Frage nach der Konstitution des Auramins endlich als abgeschlossen betrachten.

Als solches Hilfsmittel war in erster Linie die spektroskopische Methode in Berücksichtigung zu ziehen, die heutzutage dank der vielseitigen intensiven Bearbeitung zu einer gewissen Vollkommenheit gelangt ist. Und es ist von Kehrmann, Havas und Grandmougin[2]) tatsächlich gezeigt worden, dass die spektroskopische Methode (natürlich in Verbindung mit den chemischen Beobachtungen) rein chemische Probleme oft in ganz einfacher Weise zu lösen vermag.

Die vorliegende Arbeit bezweckt nun, diese Arbeitsweise auch für die Auraminfrage anzuwenden, und es ist auf diese Weise gelungen, ein klares Bild über die hier herrschenden Verhältnisse zu gewinnen.

Die Arbeit zerfällt nun in folgende Teile:

I. Beschreibung der spektroskopischen Methode im allgemeinen.
II. Arbeitsweise.
III. Resultate.
IV. Diskussion der Resultate.

## II. Die spektroskopische Untersuchungsmethode der Farbstoffe.

Was wir im allgemeinen als Licht bezeichnen, ist bekanntlich ein Gemisch verschiedener Ätherschwingungen, die den Äther selbst, von der Wellenlänge unabhängig, mit gleicher Geschwindigkeit und unveränderter Stärke durcheilen. Treten sie aber in irgend welches irdische Material ein, so erfolgt so-

[1]) Solche Fälle sind tatsächlich viele bekannt; im allgemeinen wird durch Acylierung die Farbe erhöht, sobald keine konstitutive Änderung eintritt.

[2]) Ber. *46*. 2131.

fort eine Differenzierung der Strahlen, da unter allen Umständen eine von der Wellenlänge abhängige Schwächung sowie Geschwindigkeitsänderung der einzelnen Strahlen erfolgt. Letztere ist die Ursache der Lichtbrechungserscheinung und der sogenannte absolute Brechungskoeffizient gibt eben das Verhältnis der Geschwindigkeiten des betreffenden Strahles im Äther resp. im irdischen Medium an. Diese Brechungskoeffizienten sind leicht zu bestimmen; sie stehen in ihrer Gesamtheit in einfacher funktioneller Abhängigkeit von der Wellenlänge. Mit kleineren Wellenlängen nehmen auch die Brechungskoeffizienten kontinuierlich ab, wenn auch nicht linear proportional. Auf diese Weise ist es denn möglich, die verschiedenen Strahlen durch einfache Brechung zu sondern und der Wellenlänge nach geordnet auch aus dem buntesten Gemisch nebeneinander zu erhalten. Viel komplizierter aber liegen die Verhältnisse, wenn wir die andere Erscheinung, d. h. die funktionelle Abhängigkeit der Schwächung des Lichtes von der Wellenlänge betrachten. Da treten nämlich die verschiedensten Fälle auf. Wir haben zunächst Körper, die alle Schwingungen absorbieren[1]), solche, die nur bestimmte Schwingungen teilweise durchlassen und endlich andere, in welchen das Licht anscheinend keine Veränderung erleidet. Letztere Erscheinung trifft allerdings nur anscheinend zu und beruht auf der Eigentümlichkeit unserer Sehorgane, welche nur Ätherschwingungen zwischen 400 und 800 $\mu\mu$ Wellenlänge als Lichtwirkung empfinden (und zwar das Gemisch von allen Schwingungen in diesem Gebiet als weisses Licht). Ein Körper, der daher sämtliches Licht durchlässt, erscheint weiss bezw. farblos. Erstreckt sich nun die Absorption auf einzelne von diesen Schwingungen, so haben wir die Empfindung eines gefärbten Körpers, während das Fehlen von Schwingungen unterhalb von 400 $\mu\mu$ oder über 800 $\mu\mu$ Wellenlänge für uns diese Empfindung nicht hervorruft, und der betreffende absorbierende Körper, genau wie derjenige, der sämtliches Licht durchlässt, als durchsichtig erscheint.

Andererseits ist unser Auge noch mit einem andern Fehler behaftet; es ist nicht imstande, das Gemisch der verschiedenen Schwingungen in seine Bestandteile aufzulösen (wie es das Ohr

[1]) Es soll hier unter Absorption die Schwächung oder Vernichtung der betreffenden Schwingungen verstanden sein, ohne die Frage zu diskutieren, in was diese Schwingungen eigentlich verwandelt werden (Fluorescenz z. B.).

eines geübten Musikers für die Schallschwingungen tut), sondern empfindet nur einen Gesamteindruck. Die Identität dieses Gesamteindruckes, d. h. das Empfinden der gleichen Farbe, ist demnach kein Beweis dafür, dass in den beiden Fällen die gleiche Absorptionserscheinung vorliegt; es lässt sich sogar mit verschiedener Absorptionsmöglichkeit der gleiche Farbeneffekt erzielen. Als Beispiel kann man die grüne Farbe anführen. Wir empfinden als grüne Körper diejenigen, die im roten Bereich des Spektrums (gegen 650 $\mu\mu$) absorbieren, die Mischung eines blauen (Absorption gegen 600 $\mu\mu$) und einen gelben (Absorption gegen 400 $\mu\mu$) erscheint uns aber auch grün etc.

Aus alledem geht hervor, dass die einfache okulare Beobachtung keine sichere Antwort auf die Frage geben kann, welche Strahlen von dem betreffenden Körper absorbiert werden und erst durch die Entdeckung und konstruktive Durchbildung der Spektroskope und Spektrographen war es möglich, diese Frage in systematischer Weise zu untersuchen.

Es ist wohl anzunehmen, dass diese Untersuchungen ihre grösste Bedeutung bei den Farbstoffen haben, deren Lichtabsorption eben ihren Wert und ihre Anwendbarkeit bedingt, während z. B. für die allermeisten Anwendungen der Kaliumverbindungen es ziemlich gleichgültig bleibt, wie das Emissionsspektrum des Kaliumdampfes aussieht. Trotzdem wurde das Gebiet der Absorptionsspektren im Vergleich zu den Emissionsspektren in der älteren Literatur merklich vernachlässigt, was seinen Grund wohl darin hat, dass, wie sich bald herausgestellt hat, die Schärfe der Absorptionsspektren gewöhnlich weit hinter derjenigen der Emissionsspektren zurückbleibt, so dass die ersteren sich auch bei noch so sorgfältiger Arbeitsweise nicht mit der von den Physikern im allgemeinen erforderten Genauigkeit bestimmen lassen. Die Absorptionsspektren wurden daher ursprünglich nur zu analytischen Nachweisen bestimmter Stoffe gebraucht, wie z. B. des Kohlenoxydhämoglobins bei der Kohlenoxydvergiftung.

Erst später wurde den Absorptionsspektren eine grössere Aufmerksamkeit gewidmet und ihre Bedeutung erkannt, so dass heutzutage dieses Gebiet von einer ansehnlichen Anzahl von Forschern emsig bearbeitet wird.

Die Absorptionsspektralanalyse verfolgte vor allem den Zweck, einen gleichmässigen Zusammenhang zwischen che-

mischer Konstitution und Lichtabsorption der Farbstoffe zu finden. Die Arbeiten von Hartley, Vogel, Graebe, Krüss, Landauer, Formánek etc. haben auch bewiesen, dass ein solcher Zusammenhang im allgemeinen tatsächlich besteht[1]), und dass Änderungen im molekularen Bau der Farbstoffe, wie z. B. Einführung bestimmter Gruppen oder Eliminierung derselben, die Änderung der Lichtabsorption in gleichmässiger Weise beeinflussen.

Damit war nun ein wichtiger Weg für die Konstitutionsermittlung von Farbstoffen gegeben, die umsomehr zu begrüssen war, als die rein chemischen Methoden (Elementaranalyse) bei hohem Molekulargewicht der Farbstoffe kaum brauchbar sind. So braucht z. B. nur die Tatsache angeführt zu werden, dass beim Alkalischmachen und Wiederansäuern einer Methylenblaulösung eine Methylgruppe angespalten wird, was auf spektroskopischem Wege sehr leicht[2]), auf chemischem Wege[3]) dagegen nur höchst mühsam nachgewiesen werden kann. Bei der Untersuchung von Körpern, die infolge ihrer Zersetzlichkeit nur schwer oder kaum zu isolieren sind (z. B. die wahren Farbbasen), wo also eine chemische Analyse überhaupt kaum möglich ist, tritt die Überlegenheit der spektroskopischen Methode noch mehr hervor.

Eine mehr praktische Anwendung findet die spektroskopische Methode bei Formánek und Grandmougin[4]). Dieselben bestimmen die Absorption einer grossen Anzahl technischer Farbstoffe, so dass die tabellarisch nach Wellenlängen zusammengestellten Zahlen ein bequemes analytisches Hilfsmittel zur Auffindung eines Farbstoffes bieten. Über Konzentration und Schichtdicken sind keine weiteren Angaben gemacht, die Absorption bezieht sich auf die passend (d. h. bis zur schwächsten noch sichtbaren Absorption) verdünnten Lösungen. Bei graphischer Darstellung entsprechen diese Stellen den Kuppen oder Maximalpunkten der Absorptionskurven, die übrigens die einzigen Punkte der Kurve sind, welche man mit entsprechender Genauigkeit bestimmen kann (siehe später).

In neuester Zeit hat man sich auch bemüht, das Gebiet der ultravioletten Strahlen für die Farbstoffuntersuchung in Be-

[1]) Siehe Ley, Farbe und Konstitution.
[2]) Kehrmann, Havas und Grandmougin, Ber. *46*. 2137 (1913).
[3]) Kehrmann, Ber. *39*. 1403; Bernthsen, Ber. *39*. 1804 (1906).
[4]) Formánek-Grandmougin, Untersuchung und Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe. 2. Aufl. Berlin 1909—1913 (Springer).

tracht zu ziehen. Krüss bestimmte im ultravioletten Licht die Absorption einer Anzahl technischer Farbstoffe, ohne daraus weitere Schlüsse zu ziehen, also vom rein analytischen Standpunkte aus. Es soll dagegen in dieser Arbeit versucht werden, spektroskopische Bestimmungen im ultravioletten Licht für die Lösung chemischer Konstitutionsfragen zu verwenden. Die bei der Bestimmung der Absorptionsspektren erhaltenen Befunde sollen an späterer Stelle diskutiert werden.

Zum Schluss noch einige Bemerkungen über die Genauigkeit der spektroskopischen Methode. Es muss zugegeben werden, dass diese die sonst erreichbare Genauigkeit von chemischen, geschweige von physikalischen Messungen bei weitem nicht erreicht, und auch bei der heutigen Durchbildung einen mehr qualitativen Charakter besitzt. Der Grund dieser Ungenauigkeit ist in verschiedenen Umständen zu suchen. Erstens unterliegt die Wahl des Grenzpunktes zwischen Absorption und Durchlässigkeit auf der Wellenlängenskala einer bestimmten Willkür und der subjektiven Empfindung, da dieser Übergang niemals plötzlich, sondern mehr oder weniger allmählich erfolgt. Andererseits spielen noch eine Reihe von störenden Einflüssen mit; Belichtungsstärke, Exposition und Entwicklungszeit etc. können diese Grenzen jeweilen ein wenig verschieben, so dass diesen Zahlen eine grosse Bedeutung nicht erteilt werden kann. Mit viel grösserer Genauigkeit kann dagegen die Lage der stärksten Absorption, also die schon erwähnten maximalen Punkte angegeben werden, die demnach am besten für eine quantitative Ausmessung (Formánek-Grandmougin) geeignet sind.

Trotz dieses mehr qualitativen Charakters behält die Methode ihren wissenschaftlichen Wert, so lange man sich dieser Ungenauigkeit bewusst ist und von der Methode nicht mehr fordert, als sie zu leisten vermag. Sie gestattet uns den Verlauf einer chemischen Reaktion zu verfolgen und diese mit weiteren bekannten ähnlichen Reaktionen zu vergleichen. Von diesem Gesichtpunkte aus leistet sie sehr wertvolle, durch chemische Hilfsmittel gar nicht erreichbare Dienste.

# III. Arbeitsweise.

Zur Untersuchung ultravioletter Absorptionsspektren organischer Verbindungen verwendet man meist Quarzspektrographen. Der von mir verwendete Quarzspektrograph ist in den Werkstätten von R. Fuess in Steglitz bei Berlin auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Paaschen, Direktor des physikalischen Institutes der Universität Tübingen, gebaut worden. Dieser Spektrograph ist für ein Plattenformat von $10 \times 15$ cm eingerichtet und liefert ein Spektrum von der ganzen Plattenlänge, welches das Gebiet von 4800 bis 1852 $A^0$ E (Ångströmsche Einheiten) (480 $\mu\mu$ — 185 $\mu\mu$) umfasst. Die Lichtstärke des Apparates ist F : 5. Die Brennweite für Na Licht beträgt ca. 300 mm. Der Spalt ist einstellbar bis 0,01 mm. Ein dem Spalt beigegebener Schieber gestattet die Spaltlänge nach Belieben zu variieren. Der mit Teilung versehene Ring auf dem Kollimatorrohr dient zur Scharfeinstellung des Apparates. Der Apparat ist für Reihenaufnahmen eingerichtet. Die Verschiebung der Kassette in der Vertikalen erfolgt durch die Zahn- und Triebbewegung. Nach jeder Fortbewegung um 4 mm springt ein Sperrzahn ein, so dass sich auf einer Platte ca. 18 Aufnahmen vereinigen lassen. An der Teilung kann mit Hilfe des Index die jeweilige Stellung der Kassette abgelesen werden.

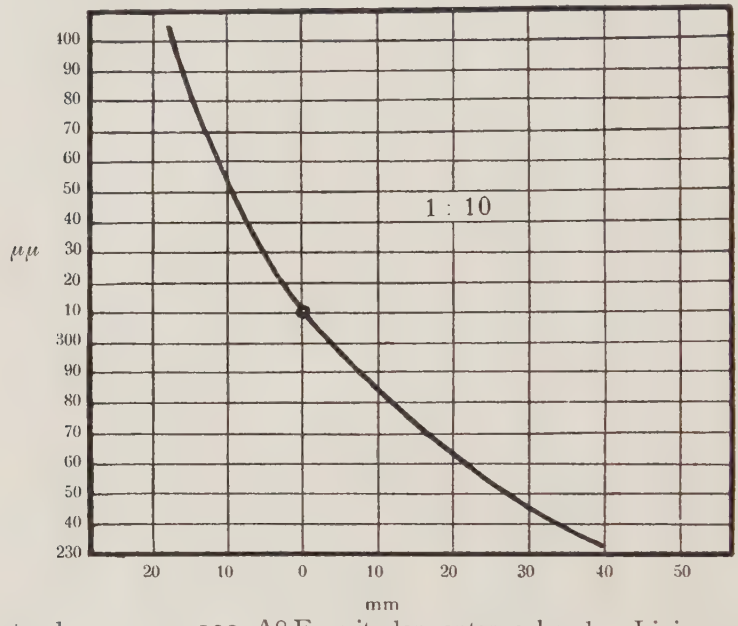
Die Einstellung und Justierung des Apparates geschieht in folgender Weise: Es werden durch das Variieren des Kollimatorobjektivs von der Teilung 180 bis 0 bei konstanter Spalteinstellung (z. B. 0,01 mm) und konstanter Blende (z. B. 60) photographische Aufnahmen eines Linienspektrums (Fe Bogen) gemacht. Man variiert systematisch die Einstellung des Kollimators, der Blende und des Spaltes bis dass auf photographischem Wege die grösste Schärfe der Linien erreicht wird. Aus den zahlreichen bei verschiedener Einstellung untereinander aufgenommenen Spektren wurde das beste, bei dem ungefähr die Mitte am schärfsten erschien, ausgesucht und die bei der betreffenden Aufnahme benutzte Einstellung 110 des Kollimators, Blende 55 und Spaltöffnung 0,015 mm im Verlaufe der ganzen Arbeit beibehalten. Es ist zu beachten, dass, da die Quarzlinse chromatisch nicht korrigiert war, die Brennweite des Objektivs für die verschiedenen Strahlen verschieden sein musste. Demzufolge ist es unmöglich, das Spektrum auf ebener

Platte in seiner ganzen Ausdehnung vollkommen scharf einzustellen und man muss sich mit der absoluten Schärfe des mittleren Feldes begnügen. Trotzdem wird, wenn man die Gegend der Wellenlängen bei 3100 A° E. (310 $\mu\mu$) scharf einstellt, das von mir benutzte Gebiet 2300—4500 A° E. (230 bis 450 $\mu\mu$) genügend scharf. Die störende Wirkung dieses Umstandes würde allerdings bei Benützung des ganzen Spektralgebietes von 480 $\mu\mu$ aufwärts stärker ins Gewicht fallen. Ein anderer Nachteil des von mir benutzten Apparates ist, wie bei jedem Prismenspektroskop, die ungleichmässige Ausdehnung der einzelnen Spektralgebiete. Das Gebiet der kurzwelligen Strahlen erscheint weit auseinander gezogen, während dasjenige der langwelligen Strahlen stark zusammengedrängt ist. Letzterer Umstand erschwert die Beobachtung der Linien im Gebiet 400—480 sehr stark und vermindert demzufolge die erreichbare Genauigkeit. Hingegen ist das hier am meisten in Betracht kommende Ultraviolettgebiet von 2300 A° E. — 4000 A° E. in seiner ganzen Ausdehnung sehr gut zu Messzwecken geeignet.

Als Lichtquelle diente der an ultravioletten Strahlen reiche Eisenlichtbogen. Zwei Eisenstäbe von ungefähr 10 mm Durchmesser wurden in einer Klingelfuss'schen Spektrallampe befestigt. Als Stromquelle benutzte ich die Lichtleitung von 110 Volt Gleichstrom, in welcher regulierbare Widerstände eingeschaltet waren. Der Stromverbauch der Lampe war 5 Ampère bei 20 Volt Spannung. Die Länge des Lichtbogens betrug 7 mm. Der Lichtbogen muss ohne Flackern und Entwickeln von Gasen brennen. Der Lichtbogen brennt in einem Gehäuse; es ist nur eine Öffnung vor dem Objektiv sowie eine kleine mit einem roten Glas verschlossene Öffnung, zur Beobachtung des Bogens, vorhanden. Die Lichtquelle muss in der Verlängerung der optischen Axe des Quarzspektrographen stehen. Die Höhe (Mitte der Elektroden) muss mit der Höhe der Spaltmitte übereinstimmen. Durch die Vorversuche bestimmt man die günstigste Entfernung zwischen Lichtquelle und Spektroskop. Man visiert über einen mittleren Punkt auf Spaltrohr, Spalt und Lichtquelle. Die Belichtungszeit ist dann abhängig von dieser Entfernung, Lichtstärke und Spaltweite des Quarzspektroskopes.

Das Spektrum des Eisenlichtbogens enthält mehr als 5000 Linien. Eine Photographie des Eisenbogenspektrums mit zuge-

hörigen Wellenlängen ist von Buisson und Fabry (Annales de la Faculté des Sciences de Marseille Tome XVII fascicule III 1908) in grossem Masstabe herausgegeben worden. Dieser Atlas wurde meinen Messungen zugrunde gelegt. Die Eichung des Quarzspektrographen geschah nun auf folgende Weise: Eine der besten photographischen Platten, auf welcher das Fe-Spektrum aufgenommen worden ist, wird unter dem Mikroskop mit dem Atlas von Fabry und Buisson verglichen. Dann werden ca. 30 Spektrallinien bekannter Wellenlänge im Ab-




stande von ca. 100 A° E. mit den entsprechenden Linien auf der Platte ermittelt. Jede Linie der Tabelle ist durch die nebenstehende Linie charakterisierbar und fehlen die letzteren auf der photographischen Platte, so ist es sehr schwer, diese zu finden. Im Gebiete 4000 A E. bis 4800 A E., wo die Linien aus schon erwähntem Grunde sehr stark zusammengedrängt sind, muss man sich mit wenigen hervorstehenden Linien begnügen. Die Abstände der 30 verschiedenen Linien werden mittelst Mikroskops und Mikrometerschraube auf der photographischen Platte gemessen und zehnfach vergrössert als Abszisse eines Koordinatensystems aufgetragen. Dann werden die diesen Linien entsprechenden Wellenlängen als Ordinaten auf-

getragen in dem Masstabe 1 mm = 0,25 $\mu\mu$ (ungefähr im halben Masstabe der grösseren Tabelle von Buisson und Fabry, wo 1 mm = 0,13 $\mu\mu$ ist). So bekommt man die Eichungskurve des Quarzspektrographen, die etwa parabolisch verläuft. Es hat sich später während der Arbeit herausgestellt, dass zur bequemen Beurteilung der Absorptionsspektren eine besondere Methode erforderlich wäre: es handelte sich darum, für eine auf der Platte sichtbare Linie sofort die entsprechenden Wellenlängen zu finden. Man hätte dieselbe Arbeit wie bei der Bestimmung der Eichungskurve wiederholen können, was aber viel Zeit erfordert und eine Genauigkeit ergeben hätte, die ganz überflüssig ist. Einfacher aber kann man die Eichungskurve dazu verwenden, um einen Masstab herzustellen, mit welchem schnell und mit genügender Genauigkeit direkt auf der Platte die Wellenlängen abgelesen werden können. Zur Herstellung dieses Masstabes wurde eine Zelluloidfolie vom Format der photographischen Platte verwendet. Auf dieser wurden im gleichen Masstabe wie die Spektrogramme, parallel zu der kleinen Seite der Folie, in den den Wellenlängen 230 $\mu\mu$, 240 $\mu\mu$ usw. entsprechenden Punkten Linien gezogen. Damit die Zelluloidfolie genau in Deckung mit der Platte gebracht werden konnte, wurde die Linie 3100 A° E. deutlich erkennbar gemacht. Dieser Linie 3100 entspricht nämlich im Eisenspektrum und somit auf allen Platten eine Linie, welche charakteristisch und daher sofort erkennbar ist. Zur Ausmessung des Spektrums wird die Zelluloidfolie so auf die Platte gelegt, dass die beiden 3100 A°-Linien zur Deckung kommen. Die Ablesung der später erwähnten Absorptionsgrenzen muss möglichst unter gleichen Bedingungen vorgenommen werden; entweder liest man ab, indem man die Platte mit der Zelluloidfolie gegen den Himmel richtet oder man legt sie auf eine Milchglasscheibe, die von unten von einer Glühlampe mit weissem Schirm beleuchtet wird.

Die zu untersuchende Lösung befindet sich in einem Absorptionsgefäss nach Baly und Desch[1]), das in einem festen Gestell ruht; letzteres steht zwischen Lichtquelle und Spektrograph. Das Baly'sche Absorptionsgefäss besteht aus zwei ineinander verschiebbaren Glasröhren, von denen das weitere, äussere Rohr mit einem Rohr zum Eingiessen der Flüssigkeit

[1]) Vgl. Baly: Spektroskopie; übersetzt von R. Wachsmuth, pag. 323 (Berlin, Springer 1908).

vermittelst eines kleinen dünnen Trichters versehen ist. Die beiden Röhren sind mit Gummischlauch abgedichtet. Zwei Quarzplatten sind je nach dem anzuwendenden Lösungsmittel mit Siegellack oder Syndetikon an die Enden der Röhren angekittet. Das äussere Rohr trägt eine Millimeterskala, so dass man durch Verschieben des inneren Rohres bequem die Schichtdicken variieren kann und zwar von 5 mm bis 65 mm. Das innere Rohr ist zur Vermeidung von inneren Reflexionen mit einer Hülse von schwarzem Papier versehen; Absorptionsgefäss und Lichtquelle werden in die Verlängerung der optischen Axe des Quarzspektrographen gestellt. Die richtige Stellung des Absorptionsgefässes erkennt man daran, dass die planparallelen Quarzplatten desselben sich scharf und zentrisch auf dem Spalt abzeichnen.

Die Herstellung der Absorptionsaufnahmen geschieht in der Weise, dass Lichtquelle, Absorptionsgefäss und Spaltrohr in bekannter Weise hinter einander aufgestellt werden.

Die Exposition erfolgt durch Öffnen und Schliessen einer einfachen Carbonblende. Zu Beginn (0) und Ende (18) der Absorptionsaufnahmen wurde das Eisenspektrum als Vergleichsspektrum direkt aufgenommen. Die Expositionszeit zur Aufnahme des Vergleichsspektrums war 5 Sekunden, während die Expositionszeit für die Absorptionsspektren 1 Minute betrug. Bei der Untersuchung einer Lösung wurden 4 bis 5 verschiedene Konzentrationen vorbereitet, indem 1 mg Molekül in 100 $cm^3$ Lösungsmittel aufgelöst wurde. Ich erhielt auf diese Weise $\frac{n}{100}$ Lösung. Diese Lösung wurde 10fach, 100fach eventuell 1000fach verdünnt. Von jeder Konzentration wurden je vier verschiedene Schichtdicken 10, 20, 30, 40 mm spektrographiert. Die Probeplatte mit 16 Aufnahmen ermöglichte die Auswahl der richtigen Konzentration der betreffenden Substanz, bei welcher die schärfste und deutlichste Absorption erhalten wurde. Die betreffende Konzentration wird nun ausführlich bei Einstellung der Schichtdicken 5, 10, 15, 20 usw. bis 65 photographiert. Die Entwicklung der Platten (Gelatine-Trockenplatten l'Alsacienne) dauerte je 5 Minuten. Als Entwickler wurde Glycin angewendet; fixiert wurde mit unterschwefligsaurem Natrium. Nun wird die Platte in der auf Seite 17 erwähnten Weise durchgemessen und so für verschiedene Schichtdicken

und Konzentrationen die Grenzen der kontinuierlichen oder selektiven Absorption festgestellt. Um die Absorptionsverhältnisse eines Stoffes innerhalb eines grossen Konzentrationsgebietes übersehen zu können, bedient man sich der graphischen Methode. In einem Koordinatensystem werden als Abszissen die Wellenlängen in A° E. und als Ordinaten die Schichtdicken abgetragen. Solche Kurven sind in den Schlusstabellen verzeichnet.

---

# IV. Experimenteller Teil.

Die zur Untersuchung angewandten Substanzen waren entweder Originalpräparate, deren Reinheit durch die Analyse ermittelt worden war, oder Präparate aus der hiesigen Sammlung, die vor Verwendung durch nochmalige Kristallisation hergerichtet wurden. Es wurde als einheitliches Lösungsmittel absoluter Alkohol verwendet, mit Ausnahme von einigen Fällen, wo die Substanzen in ätherischer Lösung verwendet wurden, da die alkoholische eine Zersetzung des gelösten Körpers bewirkte (Chinonimine). Was die Konzentrationen anbelangt, so wurden alle Substanzen zum besseren Vergleich der Resultate in $\frac{n}{10000}$ Lösung untersucht; abgesehen von einigen Fällen, wo diese Lösung zu stark absorbiert hätte (vergl. Spektrographische Aufnahmen von Auraminbase und Auraminsalz).

Die folgende Zusammenstellung enthält die chemische Zusammensetzung, das Molekulargew., die Literaturangaben über die weniger bekannten Körper, die verwendeten Lösungsmittel, die Lösungsfarbe und die graphische Darstellung der Absorptionsspektren.

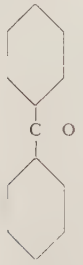
Die spektroskopisch untersuchten Substanzen sind die folgenden:

1. Benzophenon.
2. p. p'.-Diamidobenzophenon.
3. p.-Dimethylamidobenzophenon.
4. p. p'.-Tetramethyldiamidobenzophenon (Michler's Keton).

5. p. p'.-Tetramethyldiamidobenzhydrol (Michler's Hydrol).
6. Leukoauramin.
7. p. p'.-Diamidobenzophenonoxim.
8. p. p'.-Diamidobenzophenonimin.
9. p.-Dimethylamidobenzophenonimin.
10. Auramin.
11. Acetylauramin.
12. Methylauramin.
13. Phenylauramin.
14. m-Amidophenylauramin.
15. m-Amidotolylauramin.
16. p.-Dimethylamidophenylauramin.
17. p.-Diaethylamidophenylauramin.
18. m-Dimethylamidophenylauramin.
19. m-Diaethylamidophenylauramin.
20. Chinon.
21. Chinonmonoimin.
22. Chinondiimin.
23. Phenylchinondiimin.
24. Phenazin.
25. Phenazinchlorhydrat.
26. Methylphenazoniummethylsulfat.

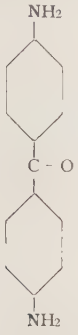
---

## 1. Benzophenon.




Farblose Kristalle vom Molekulargew. 182. 0,182 g in 100 $cm^3$ $C_2H_5OH$ gelöst und 100fach verdünnt. Lösung farblos (Fig. 1).

## 2. p-p'. Diamidobenzophenon.




Dargestellt nach Wichelhaus, B. *19*. 100; *22*. 988. durch Zersetzen von Rosanilin mit HCl. Rötlich gefärbte Kristalle; 0,212 gelöst in 100 $cm^3$ und 100fach verdünnt. Lösung etwas rötlich von Spuren Rosanilin, die sich durch Umkristallisieren nicht entfernen lassen, die aber auf die Spektraluntersuchungen keinen störenden Einfluss ausüben (Fig. 2a).

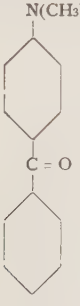
*b) Salz.*

Es wurde versucht durch Zusatz von $CH_3COOH$ zu den alkoholischen Lösungen das Salz zu erhalten. Das erhaltene Spektrum ist aber identisch mit dem der Base; es erfolgt demnach keine Salzbildung mit Essigsäure in dieser sehr verdünnten Lösung (Fig. 2a).

*c) Lösung in konzentrierter Schwefelsäure.*

0,211 g gelöst in 100 $cm^3$ konzentrierter $H_2SO_4$ 100fach verdünnt (Fig. 2b).

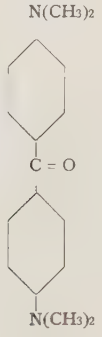
## 3. p. Dimethylamidobenzophenon.



Dargestellt nach Noelting und Neumayer (Privatmitteilung). 0,225 gelöst in 100 cm³ $C_2H_5OH$ und 100fach verdünnt. Lösung farblos (Fig. 3).

### 4. p. p'. Tetramethyldiamidobenzophenon.

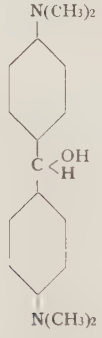
(Michler's Keton)




Farblose Kristalle mit gelbem Stich; 0,268 gelöst in 100 cm³ $C_2H_5OH$ und 100fach verdünnt. Lösung farblos (Fig. 4).

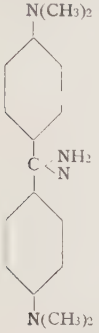
### 5. p. p'. Tetramethyldiamidobenzhydrol.

(Michler's Hydrol)



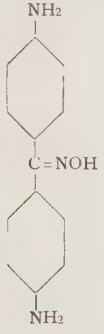

Farblose Kristalle; 0,270 g in 100 cm³ gelöst und 100fach verdünnt. Lösung farblos (Fig. 5).

## 6. Leukoauramin.



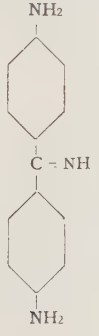

Farblose Kristalle; 0,253 g in 100 cm³ gelöst; 100fach verdünnt. Lösung farblos (Fig. 6).

## 7. p. p'. Diamidobenzophenonoxim.




Dargestellt aus Diamidobenzophenon mit Hydroxylamin. 0,227 g in 100 cm³ und 100fach verdünnt. Lösung farblos (Fig. 7).

## 8. p. p'. Diamidobenzophenonimin.



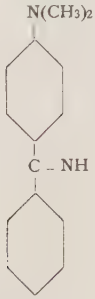
Dargestellt aus Diamidobenzophenon mit $NH_4Cl$ und $ZnCl_2$. Farblose Kristalle. 0,211 in 100 $cm^3$ gelöst 100fach verdünnt. Lösung farblos.

*a) Base* (Fig. 8a).

*b) Salz.*

0,211 g in 100 $cm^3$ gelöst, 100fach verdünnt und Essigsäure zugegeben, bis die gelbe Färbung ihr Maximum erreicht (Fig. 8b).

## 9. p. Dimethylamidobenzophenonimin.

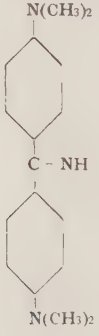



Dargestellt nach Noelting und Neumayer (Privatmitteilung). Der Körper ist durch $CO_2$ Anziehung oberflächlich gelb gefärbt, die Farbe verschwindet aber bei Zusatz von einigen Tropfen alkoholischer Kalilauge zu der Lösung. 0,224 g gelöst in 100 $cm^3$, 100fach verdünnt.

*a) Base* (Fig. 9a).

*b) Salz erhalten durch Zusatz von* $CH_3COOH$ (Fig. 9b).

## 10. Auramin.



Das technische Produkt wurde durch Umkristallisieren gereinigt, dann die Base durch Na OH gefällt und aus Alkohol umkristallisiert. Die ursprünglichen farblosen Kristalle färben sich durch $CO_2$ Anziehung gelb. 0,267 g gelöst in 100 $cm^3$ und 100fach verdünnt.

*a) Base.*

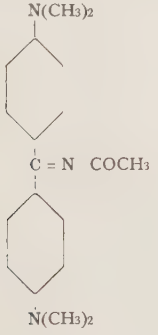
Um die Einwirkung der $CO_2$ und die dadurch bedingte Gelbfärbung zu verhindern, wurde die $C_2H_5OH$-Lösung mit etwas KOH versetzt (Fig. 10a).

*b) Salz (Acetat).*

Die $C_2H_5OH$-Lösung der Base mit einigen Tropfen Eisessig versetzt bis die Intensität der gelben Farbe nicht mehr zunimmt (Fig. 10b).

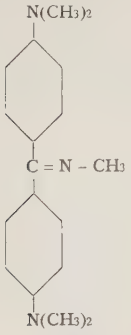
*c) Lösung in konzentrierter $H_2SO_4$ farblos* (Fig. 10c).

## 11. Acetylauramin.




Dargestellt nach Semper Ann. *381.* 234 aus Auramin und $CH_3COOH$ Anhydrid. Hellgelbe Kristalle; es wurden 0,336 g gelöst in 100 $cm^3$ und 100fach verdünnt. Farbe der Lösung gelb, die Intensität derselben steht etwa in der Mitte zwischen Auraminbase und Salz (Fig. 11).

## 12. Methylauramin.



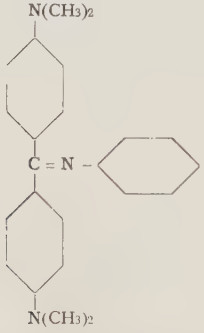

Methylauramin verhält sich genau wie Auramin. Dargestellt nach Zohlen, Journ. f. prakt. Chem. *66*. 387. 0,281 g in 100 cm³ gelöst, 100fach verdünnt.

*a) Base* (Fig. 12a).

*b) Salz (Acetat)* (Fig. 12b).

Genau wie bei Auramin ausgeführt.

## 13. Phenylauramin.



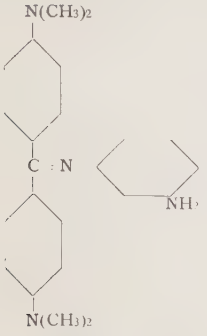

Dargestellt aus Auramin durch Erhitzen mit Anilin (Fehrman B. *20*. 2850). Gelbe Kristalle; 0,323 g in 100 cm³ gelöst; 100fach verdünnt. Lösung gelb.

*a) Base* (Fig. 13a).

*b) Salz* (Fig. 13b).

Die Versuche wurden wie beim Auramin ausgeführt. Die Lösung der Base ist gelb, die des Salzes gelb-orange.

## 14. m-Amidophenylauramin.




Dargestellt nach Grandmougin und Lang (B. *42*. 3631). Gelbe Kristalle; sie färben sich an der Luft orange durch $CO_2$ Anziehung. 0,358 g gelöst in 100 $cm^3$ und 100fach verdünnt.

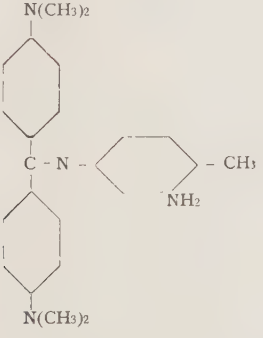
*a) Base gelb* (Fig. 14a).

*b) Salz rot-orange* (Fig. 14b).

Erhalten wie beim Auramin.

Ebenso verhalten sich alle folgenden Homologen (15—19) in bezug auf Aussehen, Salzbildung, Salzfarbe etc. Ihre Darstellungsweise befindet sich auch in der oben genannten Arbeit angegeben.

## 15. m-Amidotolylauramin.



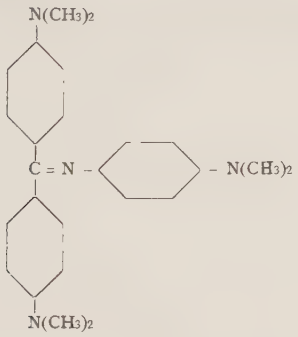

0,252 g gelöst in 100 $cm^3$, 100fach verdünnt.

*a) Base* (Fig. 15a).

*b) Salz* (Fig. 15b).

Erhalten wie beim Auramin.

## 16. p. Dimethylamidophenylauramin.



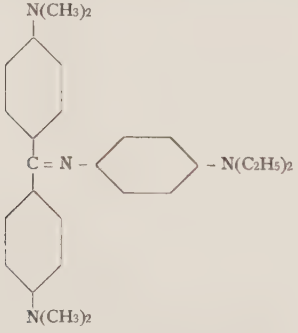

0,386 g gelöst in 100 cm³ Alkohol und 100fach verdünnt.

*a) Base* (Fig. 16a).

*b) Salz* (Fig. 16b).

Ausgeführt wie beim Auramin.

## 17. p. Diaethylamidophenylauramin.



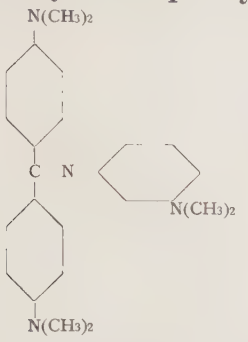

0,414 g gelöst in 100 cm³ Alkohol und 100fach verdünnt.

*a) Base* (Fig. 17a).

*b) Salz* (Fig. 17b).

Wie beim Auramin ausgeführt.

## 18. m. Dimethylamidophenylauramin.



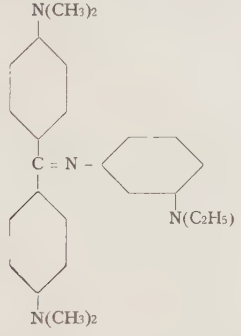

0,386 g gelöst in 100 cm³ Alkohol, 100fach verdünnt.

*a) Base* (Fig. 18a).

*b) Salz* (Fig. 18b).

Wie beim Auramin ausgeführt.

## 19. m. Diaethylamidophenylauramin.




*a) Base* (Fig. 19a).

*b) Salz* (Fig. 19b).

Wie beim Auramin ausgeführt.

## 20. Chinon.

Gelbe Kristalle. 0,108 g gelöst in 100 cm³ $C_2H_5OH$, verdünnt 100, 1000fach. Lösung farblos.

*a) Lösung n/10000* (Fig. 20a).

*b) Lösung n/1000* (Fig. 20b).

Die folgenden Chinonimine 21, 22, 23 sind dargestellt nach Willstaetter, B. *37*. 4607.

Es wurde zuerst versucht, die isolierten Produkte in $C_2H_5OH$ zu lösen und die Spektren auf die sonst übliche Weise zu bestimmen. Die alkoholischen Lösungen zersetzten sich aber so schnell, dass diese Arbeitsweise keine brauchbaren Resultate ergab. Es wurden dann direkt die ätherischen Lösungen benutzt, wie sie bei der Darstellung der Körper erhalten werden, ohne sie zuerst zur Abscheidung zu bringen. Da nach den Angaben Willstaetter's die Oxydation von p.-Amidophenol, p.-Phenylendiamin, p.-Amidodiphenylamin unter den angegebenen Bedingungen quantitativ verläuft, so konnte man das Isolieren der Chinonimine umgehen, wodurch die Bildung von Nebenprodukten ausgeschlossen war. Auf diese Weise erreicht man es, die Spektren der unzersetzten Derivate zu erhalten Gearbeitet wurde wie folgt: 1/10 mg Molekulargewicht der Base wurde in 50 cm³ absolutem Äther gelöst, mit einem Überschuss von $Ag_2O$ und getrocknetem $Na_2SO_4$ versetzt, dann eine halbe Stunde geschüttelt. Dann wurde filtriert und der Filterrückstand mit absolutem Äther einige Male nachgewaschen. Der Waschäther wird mit der Lösung vereinigt und das Ganze auf 100 cm³ verdünnt. Auf diese Weise erhält man eine n/1000 Lösung, die nötigenfalls nach 10 Mal verdünnt wurde.

## 21. Chinonmonoimin.

Aus p.-Amidophenol; n/1000 und n/10000 Lösung farblos.

*a) Lösung n/10000* (Fig. 21a).

*b) Lösung n/1000* (Fig. 21b).

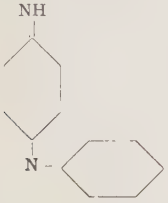
## 22. Chinondiimin.

Aus p.-Phenylendiamin; n/10000, n/1000 Lösung farblos.

*a) Lösung n/10000* (Fig. 22a).

*b) Lösung n/1000* (Fig. 22b).

## 23. Phenylchinondiimin.

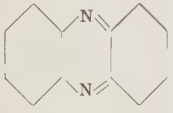


Aus p.-Amidodiphenylamin. Lösung gelb.

*a) Lösung n/10000.* (Fig. 23a).

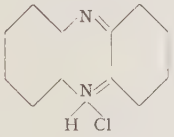
*b) Lösung n/1000.* (Fig. 23b).

## 24. Phenazin.



Farblose Kristalle mit gelbem Stich. 0,180 g gelöst in 100 cm³ $C_2H_5OH$, 100fach verdünnte Lösung, farblos, (Fig. 24).

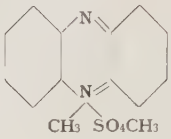
## 25. Phenazinchlorhydrat.



Zur Bildung des Chlorhydrats des Phenazins ist ein starker Säureüberschuss nötig. Es wurden 10 cm³ einer $\frac{n}{1000}$ Phena-

. zinlösung in $C_2H_5OH$ mit 20 $cm^3$ konzentrierter HCl versetzt, dann mit $C_2H_5OH$ auf 100 $cm^3$ verdünnt. Farbe der Lösung intensiv gelb (Fig. 25).

## 26. Methylphenazoniummethylsulfat.




Dargestellt nach Kehrmann und Havas, Ber. *46*. 341. Gelbe Kristalle; 0,306 g gelöst in 100 $cm^3$ $C_2H_5OH$; 100 fach verdünnt. Lösung gelb (Fig. 26).

Die Resultate der Untersuchungen sind im folgenden tabellarisch zusammengestellt. Es wurden hierzu die Grenzen der Absorption in der bereits erläuterten Weise ausgemessen und bei jeder Schichtdicke angegeben. Das durchgelassene Licht ist durch verbindende Striche, das absorbierte durch freie Zwischenräume angedeutet. Demnach wäre eine solche Tabelle wie z. B. für Auraminsalz folgendermassen zu deuten. Bei Schichtdicke 5 mm ist keine ausgesprochene Absorption zu konstatieren. Bei Schichtdicke 10 mm wird der äusserste linke Rand des Spektrums bis zu Wellenlänge 233 $\mu\mu$ absorbiert; ausserdem tritt ein Absorptionsband auf, welches sich zwischen 420—450 $\mu\mu$ erstreckt. Bei 15 mm Schichtdicke verbreitet sich dieses Band von 410 $\mu\mu$ und 455 $\mu\mu$. Es tritt auch ein zweites auf zwischen 368—372 $\mu\mu$, gleichzeitig wird die Absorption des linken Spektrumteiles bis auf 240 $\mu\mu$ verschoben. Bei 20 mm Schichtdicke werden die Banden wieder breiter, so dass die entsprechenden Zahlen 362—385 $\mu\mu$ und 400—460 $\mu\mu$ sind. Bei 25 mm Schichtdicke sind die Zahlen 360—385 $\mu\mu$ und 395—465 $\mu\mu$. Bei 30 mm Schichtdicke fliessen die beiden Banden zusammen, so dass nur eine Absorption von dem Gebiet 350—470 $\mu\mu$, sowie Absorption der linken Seite bis 270 $\mu\mu$ vorliegt. Bei weiterer Vergrösserung der Schichtdicken tritt eine neue dritte Bande, deren Breite z. B. bei 50 mm Schichtdicke 312—320 $\mu\mu$ beträgt usw. In Fällen, wo keine selektive Absorption vorliegt, sondern eine kontinuierliche (z. B. Benzophenon, Chinonimine), ist nur eine Zahlenreihe vorhanden, welche die Grenzen der einseitigen Absorption angibt.

**1. Benzophenon.**

| Schichtdicke | Absorption |
|---|---|
| 5 | 230 |
| 10 | 230 |
| 15 | 260 |
| 20 | 265 |
| 25 | 270 |
| 35 | 272 |
| 45 | 275 |
| 55 | 280 |
| 65 | 290 |

**2. Diamidobenzophenon.**

| Schichtdicke | Absorption | |
|---|---|---|
| 5 | 230 | |
| 10 | 230 | |
| 15 | 230–330 | 356 |
| 20 | 233–310 | 360 |
| 25 | 235–302 | 371 |
| 30 | 245–290 | 372 |
| 35 | 247–285 | 373 |
| 40 | 252–284 | 382 |
| 45 | 252–280 | 382 |
| 50 | 254–279 | 382 |
| 55 | 255–277 | 382 |
| 60 | 256–276 | 382 |

**3. p. Dimethylamidobenzophenon.**

| Schichtdicke | Absorption | |
|---|---|---|
| 5 | 230 | |
| 10 | 230 | |
| 15 | 230 | |
| 20 | 248–332 | 370 |
| 25 | 256–330 | 375 |
| 30 | 260–328 | 380 |
| 35 | 264–322 | 385 |
| 40 | 267–312 | 388 |
| 45 | 268–310 | 389 |
| 50 | 269–305 | 390 |
| 55 | 270–303 | 391 |
| 60 | 273–300 | 393 |
| 65 | 274–290 | 394 |

### 4. Michler's Keton.

| Schichtdicke | Absorption | |
|---|---|---|
| 15 | 230–345 | 383 |
| 30 | 258–310 | 397 |
| 45 | 263–295 | 400 |
| 60 | 267–286 | 410 |

### 5. Michler's Hydrol.

| Schichtdicke | Absorption | |
|---|---|---|
| 5 | 230–264 | 267 |
| 10 | 230–264 | 272 |
| 15 | 232–242 | 275 |
| 25 | | 283 |
| 35 | | 292 |
| 45 | | 300 |
| 55 | | 320 |
| 65 | | 322 |

### 6. Leucoauramin.

| Schichtdicke | Absorption | |
|---|---|---|
| 5 | 230 | |
| 10 | 230–264 | 266 |
| 15 | 230–256 | 270 |
| 20 | 230–245 | 275 |
| 25 | 232–242 | 280 |
| 30 | 233–240 | 282 |
| 35 | | 283 |
| 40 | | 285 |
| 45 | | 287 |
| 50 | | 289 |
| 55 | | 290 |
| 60 | | 295 |
| 65 | | 300 |

**7. Diamidobenzophenonoxim.**

| Schichtdicke | Absorption |
|---|---|
| 5 | 230 |
| 10 | 230 |
| 15 | 235 |
| 20 | 300 |
| 25 | 310 |
| 30 | 320 |
| 35 | 322 |
| 40 | 332 |
| 45 | 340 |
| 50 | 345 |
| 55 | 355 |
| 60 | 350 |
| 65 | 360 |

**8. Diamidobenzophenonimin.**

Base.

| Schichtdicke | Absorption | | |
|---|---|---|---|
| 5 | 230 | | |
| 10 | 232 | | |
| 15 | 245 | | |
| 20 | 252 | | |
| 25 | 256–290 | | |
| 30 | 260–280 | 295 | |
| 35 | 263–278 | 297 | |
| 40 | 265–276 | 300–340 | |
| 45 | 270–275 | 311–330 | 360 |
| 50 | 273–275 | 325–325 | 362 |
| 55 | 275 | | 360 |
| 60 | | | 375 |
| 65 | | | 385 |

**8. Diamidobenzophenonimin.**

Salz mit Essigsäure.

| Schichtdicke | Absorption | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 243 | | | | |
| 10 | 247 | | | | |
| 15 | 255 | | | | |
| 20 | 260 | | | 400 | 440 |
| 25 | 265–278 | 290– | | 395 | 450 |
| 30 | 270–275 | 295- | | 390 | 460 |
| 35 | 273–274 | 297– | | 390 | 465 |
| 40 | | 300–330 | 355–385 | | 470 |
| 45 | | 310–327 | | | 475 |
| 50 | | | | | 475 |
| 55 | | | | | 475 |
| 60 | | | | | 480 |

**9. Dimethyl-p.amidobenzophenonimin.**

Base.

| Schichtdicke | Absorption | | |
|---|---|---|---|
| 5 | | | |
| 10 | 232–295 | | 315 |
| 15 | 233–291 | | 319 |
| 20 | 235–290 | | 320 |
| 25 | 236–287 | | 320 |
| 30 | 239–286 | | 320 |
| 35 | 242–285 | | 320 |
| 40 | 243–283 | | 321 |
| 45 | 245–282 | | 322 |
| 50 | 249–281 | | 323 |
| 55 | 250–280 | | 325 |
| 60 | 251–279 | | 327 |
| 65 | 252–278 | | 328 |

**9. Dimethyl-p.amidobenzophenonimin.**

Salz.

| Schichtdicke | Absorption | | |
|---|---|---|---|
| 5 | | | |
| 10 | | | |
| 15 | 232 | | |
| 20 | 233 | | |
| 25 | 234 | | |
| 30 | 235–420 | | 450 |
| 35 | 236–420 | | 450 |
| 40 | 240–420 | | 450 |
| 45 | 245–410 | | 460 |
| 50 | 250–410 | | 460 |
| 55 | 253–410 | | 460 |
| 60 | 255–405 | | 465 |
| 65 | 260–400 | | 470 |

**10. Dimethyldiamidobenzophenonimin (Auramin).**

I. Acetat.

| Schichtdicke | Absorption | | | |
|---|---|---|---|---|
| 5 | | | | |
| 10 | 233 | | 420 | 450 |
| 15 | 240 | 368 | 372–410 | 455 |
| 20 | 250 | 362 | 385–400 | 460 |
| 25 | 260 | 360 | 385–395– | 465 |
| 30 | 270 | 350 | | 470 |
| 35 | 273 | 348 | | 471 |
| 40 | 274 | 347 | | 472 |
| 45 | 275 | 340 | | 473 |
| 50 | 275–312 | 320–332 | | 474 |
| 55 | 275–311 | 320–332 | | 475 |
| 60 | 280–310 | 321–332 | | 476 |
| 65 | 280–310 | 322–332 | | 477 |

**10. Auramin Base.**

| Schichtdicke | Absorption | |
|---|---|---|
| 5 | 240–278 | 325 |
| 10 | 245–275 | 335 |
| 15 | 240–273 | 345 |
| 20 | 255–270 | 350 |
| 25 | 260–262 | 355 |
| 30 | | 360 |
| 35 | | 365 |
| 40 | | 370 |
| 45 | | 374 |
| 50 | | 380 |
| 55 | | 383 |
| 60 | | 386 |
| 65 | | 390 |

**10. Auramin in $H_2SO_4$.**

| Schichtdicke | Absorption | |
|---|---|---|
| 5 | | |
| 10 | | |
| 15 | 230–264 | 266 |
| 20 | 230-263 | 273 |
| 25 | 230–258 | 285 |
| 30 | 230–255 | 290 |
| 35 | 230-250 | 294 |
| 40 | 230–244 | 297 |
| 45 | 230–243 | 298 |
| 50 | 231–242 | 299 |
| 55 | 241 | 300 |
| 60 | 240 | 301 |
| 65 | | 302 |

**12. Acetylauramin.**

| Schichtdicke | Absorption | |
|---|---|---|
| 5 | 230 | |
| 10 | 230 | |
| 15 | 230–325 | 375 |
| 20 | 255-310 | 380 |
| 25 | 260–300 | 390 |
| 30 | 265–294 | 400 |
| 35 | 269–290 | 402 |
| 40 | 270–287 | 404 |
| 45 | 271–285 | 408 |
| 50 | 272–280 | 408 |
| 55 | 273–278 | 410 |
| 60 | 274–277 | 420 |
| 65 | 275–276 | 430 |

**12. Methylauramin.**

Base.

| Schichtdicke | Absorption | |
|---|---|---|
| 5 | 235–285 | 320 |
| 10 | 245–280 | 345 |
| 15 | 250–277 | 354 |
| 20 | 253–275 | 356 |
| 25 | 255–273 | 358 |
| 30 | | 360 |
| 35 | | 361 |
| 40 | | 362 |
| 45 | | 363 |
| 50 | | 364 |
| 55 | | 365 |
| 60 | | 366 |
| 65 | | 367 |

**12. Methylauramin.**

Salz.

| Schichtdicke | Absorption | | | |
|---|---|---|---|---|
| 5 | 230– | | 420 | 440 |
| 10 | 230– | 369 | 372–410 | 450 |
| 15 | 230– | 368 | 374–400 | 460 |
| 20 | 255– | 365 | 378–395 | 465 |
| 25 | 270– | 360 | 380–390 | 470 |
| 30 | 272– | 356 | | 475 |
| 35 | 273– | 353 | | 475 |
| 40 | 274– | 350 | | 475 |
| 45 | 275–310 | 318–347 | | 475 |
| 50 | 280–309 | 318–345 | | 475 |
| 55 | 280–308 | 319–343 | | 475 |
| 60 | 280–306 | 320–340 | | 475 |
| 65 | 280–305 | 320–340 | | 475 |

**13. Phenylauramin.**

Base.

| Schichtdicke | Absorption | |
|---|---|---|
| 5 | | |
| 10 | | |
| 15 | 230–295 | 320 |
| 20 | 235–290 | 340 |
| 25 | 240–286 | 360 |
| 30 | 250–285 | 365 |
| 35 | 255–282 | 370 |
| 40 | 260–281 | 375 |
| 45 | 265–280 | 380 |
| 50 | 270–280 | 380 |
| 55 | 270–280 | 380 |
| 60 | 270–280 | 380 |
| 65 | 270–280 | 380 |

**13. Phenylauramin.**

Salz.

| Schichtdicke | Absorption | | | |
|---|---|---|---|---|
| 5 | | | | |
| 10 | | | 450 | 480 |
| 15 | | | 430 | 485 |
| 20 | 230– | | 420 | 490 |
| 25 | 230– | | 410 | |
| 30 | 232–263 | 265– | 402 | |
| 35 | 233–262 | 266– | 396 | |
| 40 | 234–260 | 270– | 394 | |
| 45 | | 275– | 392 | |
| 50 | | 280– | 390 | |
| 55 | | 285– | 385 | |
| 60 | | 290– | 380 | |
| 65 | | 290– | 380 | |

**14. m. Amidophenylauramin.**

Base.

| Schichtdicke | Absorption | |
|---|---|---|
| 5 | 245–280 | 355 |
| 10 | 255–275 | 372 |
| 15 | | 388 |
| 20 | | 394 |
| 25 | | 390 |
| 30 | | 400 |
| 35 | | 400 |
| 40 | | 400 |
| 45 | | 400 |
| 50 | | 400 |
| 55 | | 400 |
| 60 | | 400 |
| 65 | | 400 |

**14. m. Amidophenylauramin.**

Salz.

| Schichtdicke | Absorption | |
|---|---|---|
| 5 | 230–440 | 480 |
| 10 | 273–400 | über 500 |
| 15 | 290–385 | „ 500 |
| 20 | | „ 500 |
| 25 | | „ 500 |
| 30 | | „ 500 |
| 35 | | „ 500 |
| 40 | | „ 500 |
| 45 | | „ 500 |
| 50 | | „ 500 |
| 55 | | „ 500 |
| 60 | | „ 500 |
| 65 | | „ 500 |

**15. m. Amidotolylauramin.**

Base.

| Schichtdicke | Absorption |
|---|---|
| 5 | 240–280 324 |
| 10 | 245–275 346 |
| 15 | 360 |
| 20 | 370 |
| 25 | 380 |
| 30 | 386 |
| 35 | 388 |
| 40 | 390 |
| 45 | 392 |
| 50 | 394 |
| 55 | 396 |
| 60 | 398 |
| 65 | 400 |

**15. m. Amidotolylauramin.**

Salz.

| Schichtdicke | Absorption |
|---|---|
| 5 | 240–280 320 |
| 10 | 245–275 330 |
| 15 | 345–440 470 |
| 20 | 360–430 475 |
| 25 | 370–410 480 |
| 30 | 485 |
| 35 | 490 |
| 40 | über 500 |
| 45 | „ 500 |
| 50 | „ 500 |
| 55 | „ 500 |
| 60 | „ 500 |
| 65 | „ 500 |

**16. p. Dimethylamidophenylauramin.**

Base.

| Schichtdicke | Absorption |
|---|---|
| 5 | 230 |
| 10 | 230–330 340 |
| 15 | 260–310 360 |
| 20 | 270–300 370 |
| 25 | 274–285 390 |
| 30 | 400 |
| 35 | 410 |
| 40 | 420 |
| 45 | 422 |
| 50 | 424 |
| 55 | 426 |
| 60 | 428 |
| 65 | 430 |

**16. p. Dimethylamidophenylauramin.**

Salz.

| Schichtdicke | Absorption | |
|---|---|---|
| 5 | 230– | 440 |
| 10 | 230– | 430 |
| 15 | 230– | 420 |
| 20 | 233–255 | 280–410 |
| 25 | | 290–400 |
| 30 | | 290–398 |
| 35 | | 295–394 |
| 40 | | 297–390 |
| 45 | | 300–380 |
| 50 | | 310–370 |
| 55 | | 320–365 |
| 60 | | 330–360 |
| 65 | | 340–350 |

**17. Diäthyl-p.amidophenylauramin.**

Base.

| Schichtdicke | Absorption | |
|---|---|---|
| 5 | 233–300 | 318 |
| 10 | 240–290 | 340 |
| 15 | 255–285 | 350 |
| 20 | 270–275 | 360 |
| 25 | | 370 |
| 30 | | 380 |
| 35 | | 390 |
| 40 | | 400 |
| 45 | | 410 |
| 50 | | 420 |
| 55 | | 430 |
| 60 | | 440 |
| 65 | | 450 |

**17. Diäthyl-p.amidophenylauramin.**

Salz.

| Schichtdicke | Absorption | | |
|---|---|---|---|
| 5 | | | 480 |
| 10 | 233–295 | 316– | 420 |
| 15 | 238–264 | 318–369 | 370–410 |
| 20 | | 319–368 | 370–405 |
| 25 | | 320–367 | 370–400 |
| 30 | | 322–366 | 371–397 |
| 35 | | 324–365 | 372–394 |
| 40 | | 326–364 | 373–392 |
| 45 | | 328–363 | 374–390 |
| 50 | | 331–362 | 375–388 |
| 55 | | 334–361 | 376–386 |
| 60 | | 337–360 | 377–384 |
| 60 | | 340–359 | 378–382 |
| | | 348 | 370 |

**18. Dimethyl-m.amidophenylauramin.**

Base.

| Schichtdicke | Absorption | |
|---|---|---|
| 5 | | schliesst |
| 10 | 235–295 | 320 |
| 15 | 250–290 | 350 |
| 20 | 265–285 | 360 |
| 25 | 273–280 | 370 |
| 30 | 274–278 | 373 |
| 35 | 280 | 376 |
| 40 | | 380 |
| 45 | | 383 |
| 50 | | 386 |
| 55 | | 390 |
| 60 | | 393 |
| 65 | | 396 |

**18. Dimethylamidophenylauramin.**

Salz.

| Schichtdicke | Absorption | |
|---|---|---|
| 5 | 230– | |
| 10 | 233–430 | 480 |
| 15 | 253–410 | 485 |
| 20 | 270–400 | 490 |
| 25 | 290–390 | über 500 |
| 30 | 300–385 | „ 500 |
| 35 | 310–383 | „ 500 |
| 40 | 320–382 | „ 500 |
| 45 | 322–381 | „ 500 |
| 50 | 324–380 | „ 500 |
| 55 | 326–377 | „ 500 |
| 60 | 328–374 | „ 500 |
| 65 | 330–370 | „ 500 |

**19. Diäthyl-m.amidophenylauramin.**

Salz.

| Schichtdicke | Absorption | |
|---|---|---|
| 5 | 233–295 | 318 |
| 10 | 245–285 | 340 |
| 15 | 260–280 | 350 |
| 20 | 270–275 | 360 |
| 25 | 272 | 364 |
| 30 | | 368 |
| 35 | | 370 |
| 40 | | 374 |
| 45 | | 378 |
| 50 | | 380 |
| 55 | | 387 |
| 60 | | 394 |
| 65 | | 400 |

### 19. Diäthyl-m.amidophenylauramin.

Salz.

| Schichtdicke | Absorption | | |
|---|---|---|---|
| 5 | 230– | 450 | schliesst |
| 10 | 233– | 420 | 480 |
| 15 | 265–300 | 315–410 | 490 |
| 20 | | 318–400 | über 500 |
| 25 | | 319–390 | „ 500 |
| 30 | | 320–385 | „ 500 |
| 35 | | 323–380 | „ 500 |
| 40 | | 325–375 | „ 500 |
| 45 | | 327–370 | „ 500 |
| 50 | | 328–368 | „ 500 |
| 55 | | 329–364 | „ 500 |
| 60 | | 330–360 | „ 500 |
| 65 | | 340–359 | „ 500 |
| | | 349 | |

### 21. Chinon.

| n/10 000 Lösung | | n/1000 Lösung | |
|---|---|---|---|
| Schichtdicke | Absorption | Schichtdicke | Absorption |
| 10 | 230 | 10 | 263 |
| 20 | 255 | 15 | 267 |
| 30 | 257 | 20 | 270 |
| 40 | 259 | 25 | 272 |
| 50 | 261 | 30 | 275 |
| 60 | 262 | 35 | 300 |
| | | 40 | 300 |
| | | 45 | 308 |
| | | 50 | 310 |
| | | 55 | |
| | | 60 | |
| | | 65 | |

### 21. Chinonimin in Aether.

| n/10 000 Lösung | | n/1000 Lösung | |
|---|---|---|---|
| Schichtdicke | Absorption | Schichtdicke | Absorption |
| 5 | 230 | 10 | 276 |
| 10 | 230 | 20 | 290 |
| 15 | 260 | 30 | 295 |
| 20 | 265 | 40 | 300 |
| 25 | 267 | 50 | 310 |
| 30 | 268 | | |
| 35 | 270 | | |
| 40 | 271 | | |
| 45 | 272 | | |
| 50 | 273 | | |
| 55 | 274 | | |
| 60 | 275 | | |

### 22. Chinondiimin in Aether.

| n/10 000 Lösung Schichtdicke | Absorption | | n/1000 Lösung Schichtdicke | Absorption |
|---|---|---|---|---|
| 5 | | | 10 | 280 |
| 10 | | | 20 | 285 |
| 15 | 230–250 | 266 | 30 | 290 |
| 20 | 232–245 | 267 | 40 | 300 |
| 25 | 233–242 | 268 | 50 | 310 |
| 30 | | 269 | | |
| 35 | | 270 | | |
| 40 | | 271 | | |
| 45 | | 272 | | |
| 50 | | 273 | | |
| 55 | | 274 | | |
| 60 | | 275 | | |

### 23. p. Phenylchinonimin in Aether.

| n/10 000 Lösung Schichtdicke | Absorption | | n/1000 Lösung Schichtdicke | Absorption | |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | | | 10 | 332–410 | 470 |
| 10 | 220–265 | 290 | 20 | 338–380 | 480 |
| 15 | 230–250 | 295 | 30 | 340–362 | über |
| 20 | 232–242 | 300 | 40 | | 500 |
| 25 | 233–240 | 303 | 50 | | |
| 30 | | 306 | | | |
| 35 | | 309 | | | |
| 40 | | 312 | | | |
| 45 | | 315 | | | |
| 50 | | 318 | | | |
| 55 | | 320 | | | |
| 60 | | 321 | | | |

### 24. Phenazin.

Base.

| Schichtdicke | Absorption | |
|---|---|---|
| 5 | 252– | |
| 10 | 254– | |
| 15 | 255– | |
| 20 | 256– | |
| 25 | 257- | |
| 30 | 258–355 | 372 |
| 35 | 259–352 | 374 |
| 40 | 260–350 | 376 |
| 45 | 261–345 | 378 |
| 50 | 262–340 | 380 |
| 55 | 263–336 | 382 |
| 60 | 269-332 | 384 |
| 65 | 265–330 | 386 |

**25. Phenazin Chlorhydrat.**

| Schichtdicke | Absorption | | | |
|---|---|---|---|---|
| 5 | | | | |
| 10 | 230-241 | 268 | | |
| 15 | 232-240 | 264 | | |
| 20 | | 265 | | |
| 25 | | 266 | | |
| 30 | | 267 | | |
| 35 | | 268-370 | | 380 |
| 40 | | 268-370 | | 382 |
| 45 | | 270-367 | | 384 |
| 50 | | 274-361 | | 386 |
| 55 | | 275-358 | | 388 |
| 60 | | 283-354 | | 390 |
| 65 | | 285-352 | | 392 |

**26. Methylphenazoniumsulfat.**

| Schichtdicke | Absorption | | | |
|---|---|---|---|---|
| 5 | | | | |
| 10 | 245 | 264 | | |
| 15 | 242 | 265 | | |
| 20 | 240 | 266-387 | | 392 |
| 25 | | 268-385 | | 393 |
| 30 | | 270-380 | | 394 |
| 35 | | 272-375 | | 395 |
| 40 | | 285-370 | | 396 |
| 45 | | 290-366 | | 397 |
| 50 | | 292-363 | | 398 |
| 55 | | 293-362 | | 399 |
| 60 | | 294-361 | | 400 |

# V. Diskussion der Resultate.

Die bekannte, von Witt im Jahre 1876[1]) aufgestellte, im wesentlichen auch heute noch gültige Farbtheorie nimmt als Ursache der Färbung das Zusammenwirken einer eigentlichen, farberregenden (chromophoren) und einer salzbildenden (auxochromen) Gruppe an. Letztere bedingt dann auch die Verwandtschaft des gefärbten Körpers zu den Fasern und damit auch ihre Verwendbarkeit als Farbstoff. Die Körper dagegen, welche entweder nur das Chromophor oder nur das Auxochrom enthalten, sind vielfach farblos. In spektroskopischer Hinsicht besitzt demnach ein Chromogen (d. i. also eine Verbindung,

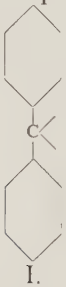
[1]) Ber. *9*. 522.

die chromophore Gruppen enthält) die Eigenschaft, hauptsächlich im Ultravioletten, d. h. in dem für unser Auge unsichtbaren Teil des Spektrums kräftig zu absorbieren, während durch den Eintritt der salzbildenden Gruppen diese Absorption in das sichtbare Spektrum verschoben wird. Hierdurch wird für unser Auge die Farbe verursacht. Als wichtigste Chromophore wären zu nennen $=C=C=$, $=C=N-$, $-N=N-$, $=C=O$, $=C=S$, $\gtrless C-NO$, $\gtrless C-NO_2$, sowie die chinoide Gruppierung etc.; als Auxochrome in erster Linie OH und $NH_2$ (eventuell substituiert).

Zur Zeit, wo diese Theorie aufgestellt wurde, erklärte sie die damals bekannten experimentellen Tatsachen genügend; in dem Masse aber, wie immer mehr und mehr gefärbte Körper bekannt wurden, die meistenteils eine recht verwickelte Zusammensetzung besitzen, ergaben sich Schwierigkeiten bei der Anwendung und der Deutung der Farbe der betreffenden Farbstoffe. Als Folge davon ist es zu betrachten, dass man sogar in dem verhältnismässig einfachen Fall des Auramins (die Konstitution der meisten übrigen Farbstoffe ist ja weit komplizierter), wie aus der Einleitung ersichtlich ist, nicht zu einer Entscheidung kommen konnte, welchen Faktoren eigentlich die Farbe dieses Körpers zu verdanken ist.

An Hand der Spektren der einfacheren, auraminähnlichen Körper, sowie einiger seiner Substitutionsprodukte, die in vorliegender Arbeit bestimmt wurden, soll nun versucht werden, die Rolle jeder substituierenden Gruppe und den Einfluss, den sie auf die Farbentstehung ausüben, zu bestimmen. Als leitender Gedanke dient dabei die Feststellung, dass analoge Änderungen im chemischen Bau auch analoge Änderungen im Spektrum hervorrufen.

Wie ein Blick auf die Formel des Auramins zeigt, enthält es die chromophore Gruppe:



I.

bezw. $\overset{|}{C}=NH$

II.

dann die Auxochrome $-N(CH_3)_2$, ausserdem übt noch die Salzbildung bekanntlich einen wichtigen, farbverändernden Einfluss aus. Diese Faktoren sollen nun der Reihe nach betrachtet werden.

Als Repräsentant für das Chromophor I dient vor allem das Benzophenon. Dieses zeigt (Fig. 1) eine einfache, einseitige Lichtabsorption, besitzt also keinen gefärbten Charakter.

Führen wir aber in diesen Grundkörper auxochrome Gruppen ein, so ändert sich das Bild sofort. Als Beispiel seien p. p'.-Diamidobenzophenon (Fig. 2a), p.-Dimethylamidobenzophenon (Fig. 3) und das p.p.'-Tetramethyldiamidobenzophenon (Michler's Keton; Fig. 4) angeführt. Sie zeigen alle eine typisch selektive Absorption, deren Maxima beim ersten gegen 340, bei den letzten gegen 350 $\mu\mu$ liegen. Wenn durch Reduktion die CO-Doppelbindung aufgehoben wird (Michler's Hydrol; Fig. 5), sowie Leukoauramin (Fig. 6), so wird der gefärbte Charakter wieder stark zurückgedrängt, das Maximum der Absorption verschiebt sich dann wieder rückwärts und kommt bei etwa 265 $\mu\mu$ zu liegen.

Sind nun diese Amido- resp. Dimethylamidogruppen wirklich als Auxochrome zu betrachten? Nach der Wittschen Theorie wohl nicht, denn sie bilden anscheinend keine Salze[1]); die wirkliche, farbändernde «auxochrome» Wirkung und die Salzbildung sind demnach zwei getrennte Funktionen. Die gelben Salze des Michler's Keton, die bereits von Wasser hydrolisiert werden, sind wohl als Oxoniumsalze, also durch Salzbildung an der Carbonylgruppe zu erklären.

Für das andere Chromophor (C = NH) haben wir als einfachsten Vertreter das Chinonimin und Chinondiimin (Fig. 21 und 22). Dieselben zeigen auch nur eine einseitige Absorption wie das Chinon selbst (Fig. 20). Ein merklicher Unterschied zwischen Chinon und Chinonimid ist nicht vorhanden; die Hauptrolle spielt die Doppelbindung, wobei es gleichgültig ist, ob = C = O oder C = NH vorliegt. Wenn wir also in den oben

[1]) Es wird im allgemeinen angenommen, dass die Dimethylamidogruppe stark basisch sei; aus diesem Beispiel sowie verschiedenen anderen Fällen ist aber zu ersehen, dass dies nicht immer der Fall ist und die Basizität dieser Gruppe in höchstem Masse von dem übrigen Teil des Moleküls abhängig ist. Vergl. Kehrmann, Havas und Grandmougin, Zur Kenntnis der Farbsalze der Azinfarbstoffe, Ber. *46*. 2802.

erwähnten Benzophenonderivaten die Gruppe CO durch C = NH ersetzen, erfolgt tatsächlich keine durchgreifende Änderung (8a: Diamidobenzophenonimin, 9a: Dimethylamidobenzophenonimin, sowie 10a: Auraminbase). Der gesamte Absorptionscharakter bleibt erhalten, nur verschiebt sich die Absorption ein wenig nach rechts, so dass diese bei der Auraminbase z. B. bei etwas grössererer Schichtdicke schon ganz in der Nähe des sichtbaren Spektrums gerückt wird (Grenze 400 $\mu\mu$). Alle diese Körper erscheinen demnach für unser Auge vollkommen farblos.

Untersuchen wir jetzt den Vorgang bei der Salzbildung, so können sowohl auch beim p. p'.-Diamidobenzophenonimin wie beim Tetramethyldiamidobenzophenonimin (Auramin) mehrere Fälle auftreten.

Letzteres besitzt nämlich zwei verschiedene basische Gruppen (C = NH und – $N(CH_3)_2$); es können also drei verschiedene Salze existieren (zwei Mono- und ein Disalz). Ein Monosalz bildet das Auramin sehr leicht, sogar mit der schwächsten Säure, also auch mit der Kohlensäure. Das gelbe Salz bildet übrigens die Handelsform des Farbstoffs.

Wenn wir das Spektrum dieses Salzes (10b) mit demjenigen der Base vergleichen, so sehen wir, dass das Spektrum bedeutend nach rechts verschoben wird, und dies bedingt bei der speziellen Lage des Spektrums der Auraminbase (genau am äussersten Ende des unsichtbaren Spektrumteiles) eine Absorption auch im sichtbaren Teil, d. h. das Auftreten der gelben Farbe. Das Spektrum wird dabei auch detaillierter, schärfer und nimmt mehr den Charakter eines wahren Farbstoffspektrums an.

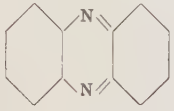
Das Auramin unterscheidet sich nun von den übrigen, bisher besprochenen Körpern durch unvergleichbar grössere Basizität seiner Imidogruppe und durch die an dieser stattfindenden farbvertiefenden, chromogenen Salzbildung. Es muss daher wohl auch hier angenommen werden, dass eine Übertragung der Basizität der Amino- bez. Dimethylamidogruppen nach der Imidogruppe stattgefunden hat. Dadurch wird die Basizität der Imidogruppe so gesteigert[1]), dass die Salzbildung dort

[1]) Induzierte Basizität (Semper), Zentralisierung der Basizität (Kehrmann, Havas und Grandmougin).

erfolgen kann und diese Salzbildung in der chromophoren Gruppe ist dann der am stärksten farbgebende Faktor. Damit gewinnt die Graebesche Formel ihre richtige Bedeutung, und die gegen diese Formel gerichteten Einwände sind ohne Schwierigkeiten zu widerlegen.

Diese die Basizität erhöhende Wirkung der $N(CH_3)_2$-Gruppen ändert sich ebenso wie ihre farbvertiefende. Werden nämlich diese $N(CH_3)_2$-Gruppen auch in die Salzform verwandelt, so verschwindet ihr auxochromer Charakter (wie beim Diamidobenzophenonimin) und die Lösung von Auramin in konzentrierter Schwefelsäure (10c) ist wieder farblos und zeigt nur eine Absorption im Ultraviolett.

Es wäre noch der Einwand möglich, dass im Sinne der Stockschen Formel die erste Salzbildung doch in der Dimethylamidogruppe erfolgt, nach vorangehender Umlagerung in die p.-chinoide Form. An und für sich ist zwar diese Annahme nicht besonders wahrscheinlich, doch muss sie, da sie längere Zeit als richtig angenommen wurde, immerhin berücksichtigt werden. Um diesen Einwand zu entkräften, wurde noch ein Fall untersucht, wo eine solche Zweideutigkeit nicht möglich ist, nämlich die Salzbildung beim Phenazin, welches manche Ähnlichkeit mit dem Auramin zeigt. Das Phenazin

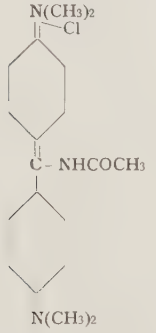



enthält zweimal die C = NH-Gruppe, nur ist der Wasserstoff durch Phenyl ersetzt. Der Körper ist an und für sich farblos und gibt ein dem Auramin ähnliches Spektrum (24), auch am äussersten Ende des unsichtbaren Teiles. Bei der Salzbildung (25) wird das Spektrum wieder etwas nach rechts verschoben, unter Beibehaltung des allgemeinen Charakters. Trotzdem eine Umlagerung hier ganz ausgeschlossen ist, erscheinen die Salze hier intensiv gelb gefärbt, da hierbei die Absorption aus dem ultravioletten Gebiet in das sichtbare verschoben wird.

Wie ändern sich nun die Spektren, wenn die Imidogruppe substituiert wird? Methyl (12) verschiebt das Spektrum kaum merkbar, Phenyl (13) dagegen ganz auffallend, so dass die Base des Phenylauramins schon gelb und die Salze orange sind.

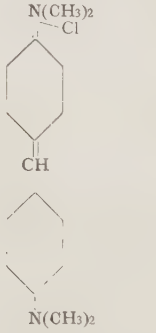
Wird diese Phenylgruppe noch durch $NH_2$, $N(CH_3)_2$ oder $N(C_2H_5)_2$ (14—19) substituiert, so werden die Salze fast rot und das Spektrum verschiebt sich ganz in den sichtbaren Teil (eine genaue Bestimmung dieser Spektren war nicht möglich, da sie grösstenteils ausserhalb des Bereiches des benützten Spektralapparates lagen). Das allgemeine Aussehen der Spektren bleibt aber immer das gleiche.

Ganz anders verhält es sich aber, wenn man die Imidogruppe durch einen stark negativen Rest (Acetyl) substituiert. Das Spektrum der Base erleidet dadurch in der Form keine wesentliche Änderung, nur wird es in den sichtbaren Teil verschoben, was sich für unser Auge durch die damit verbundene Gelbfärbung äussert. Da jetzt aber die Basizität der Imidogruppen aufgehoben wird, erfolgt die Salzbildung nun an der Dimethylamidogruppe mit gleichzeitiger p.-chinoider Umlagerung und das entstandene blaue Salz (dessen Spektrum im sichtbaren Teile liegt) hat mit dem Auraminsalz keine Ähnlichkeit, sondern ist analog mit den Salzen des Michlerschen Hydrols oder mit dem Grün von Bindschädler.




Acetylauramin-salz

Blau



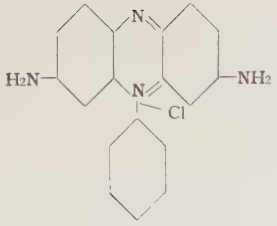

Hydrolsalz

Blau

Grün von Bindschädler

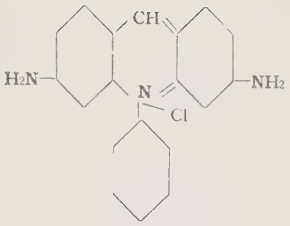
Grün

Die Gruppe $\equiv CH$ resp. $\equiv CNHCOCH_3$ ist ein schwächeres Chromophor als $= N -$, so dass das Acetylauramin bezw. Hydrolsalz zum Bindschädler's Grün in demselben Verhältnis stehen, wie z. B. Safranin zu Acridingelb:



rot

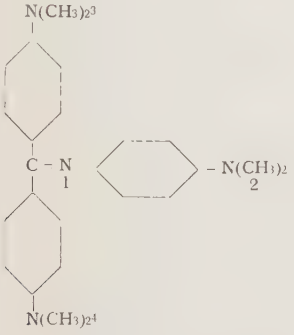
und



gelb

Fassen wir das Gesagte zusammen, so sehen wir, dass das Auramin sich ähnlich den Chinonimidfarbstoffen verhält. Wie bei diesen wird hier die eigenartige auffallend starke Basizität durch die Übertragung der basischen Energie bedingt, wodurch sogar die Existenz der wahren, gefärbten Ammoniumbase ermöglicht wird[1]).

Sogar die Farbenskala, welche uns die Chinonimidfarbstoffe bei der Bildung der mehrsäurigen Salze zeigen, können wir bei den Auraminen auch beobachten. Das p.-Dimethylamidophenylauramin z. B.



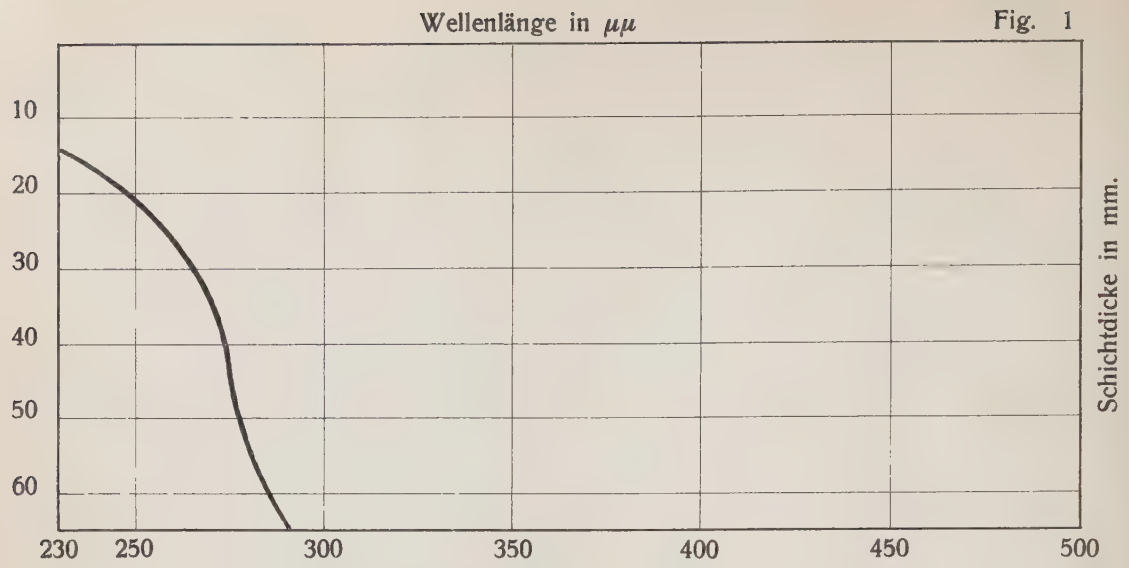
löst sich in konzentrierter Schwefelsäure farblos, indem alle Stickstoffatome in Salzform vorhanden sind (analog dem Benzophenon); beim Verdünnen hydrolisiert sich zuerst das Salz an den Gruppen 3 und 4 und wir erhalten die gelborange Farbe des Phenylauraminsalzes; bei weiterem Verdünnen wird die Gruppe 2 frei, was das Erscheinen der roten Farbe hervorruft. Leider ist es nicht gelungen, diese Farbenänderungen spektro-

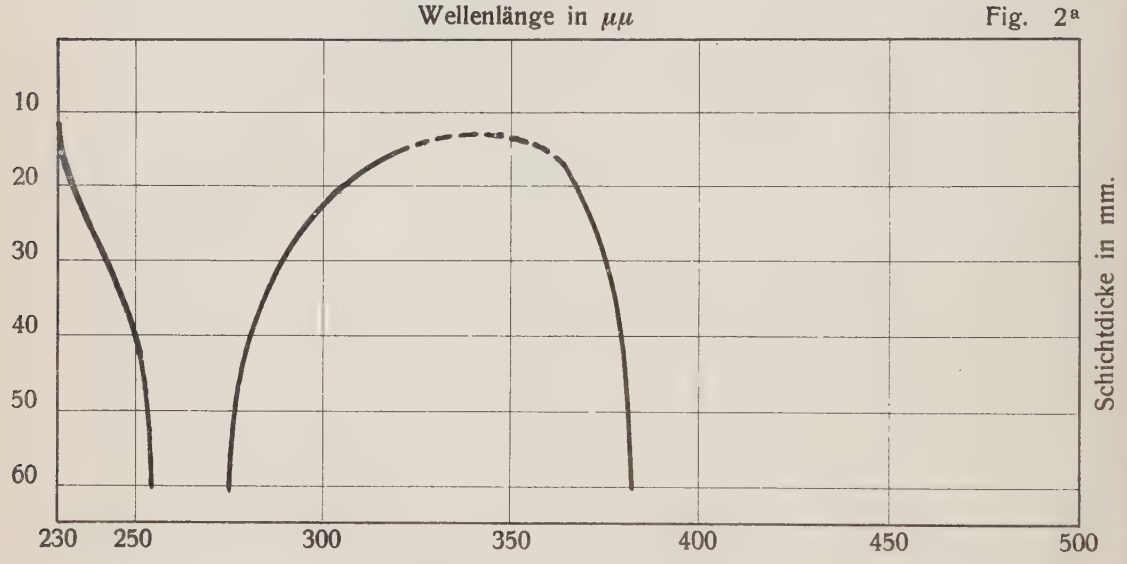
[1]) Man braucht nur die farblose ätherische Lösung der Auramin- oder noch besser der Methylauraminbase mit Wasser durchzuschütteln, um in der wässrigen Flüssigkeit die Ammoniumbase zu erhalten. Vergl. Kehrmann, Havas und Grandmougin, Ber. *46*. 2133.

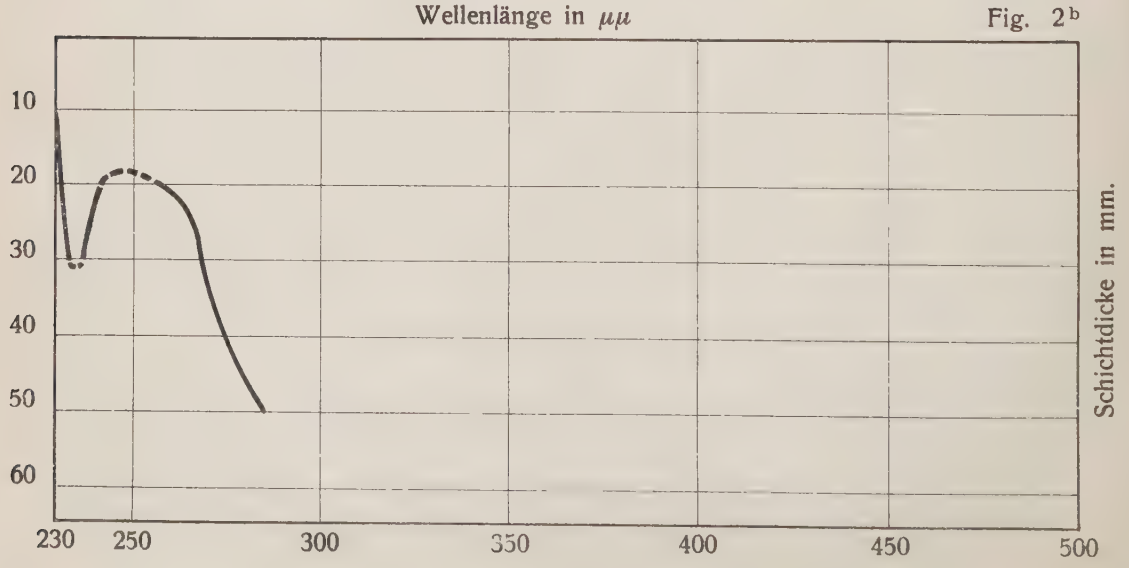
skopisch zu fixieren, da die Substanz selbst durch die verdünnte Säure schon in einigen Sekunden in Michler's Keton und Dimethyl-p.-phenylendiamin gespalten wird; allerdings bietet aber dieses Farbenspiel eine schöne Illustration zu den vorherigen Entwicklungen.

Die Farbenbildung beim Auramin stellt sich also auf Grund der Untersuchung als einfacher Fall der durch Salzbildung bewirkten Farbvertiefung ohne konstitutive Änderung. Es ist daher unnötig, hier, wie es Strauss und Zeime getan haben, zu der Erklärung der sekundären Farben (sekundäres Gelb) zu greifen. Wenn das Problem der Beziehung zwischen Konstitution und Farbe nicht so einfach zu liegen scheint, wie man es wohl ursprünglich annahm, ist es andererseits aber unnötig, dasselbe durch ungenügend gestützte Hypothesen noch verwickelter zu gestalten.

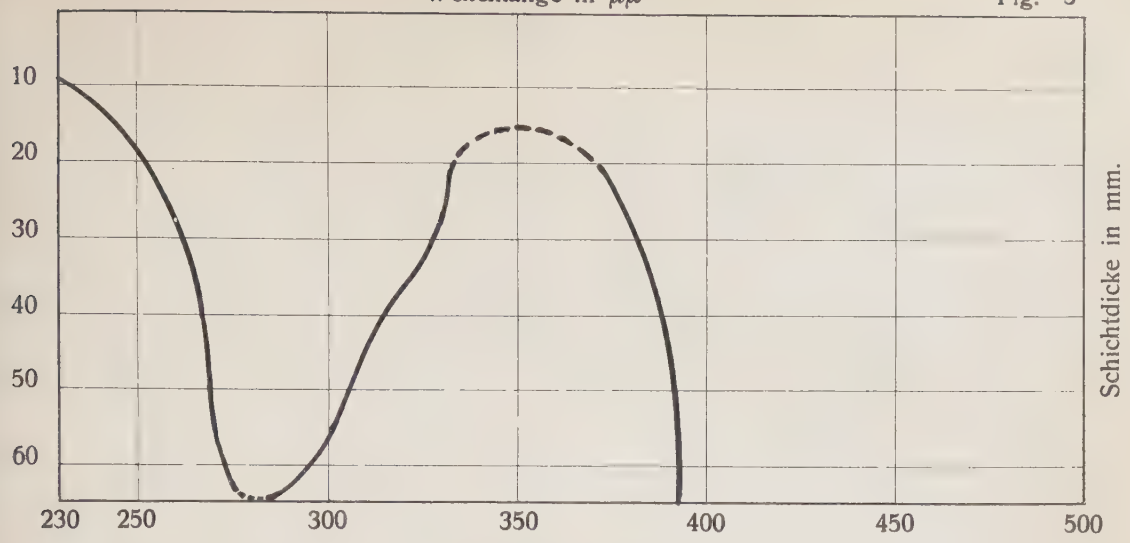
# Figuren.


Wellenlänge in μμ
Fig. 1
10
20
30
40
50
60
230
250
300
350
400
450
500
Schichtdicke in mm.

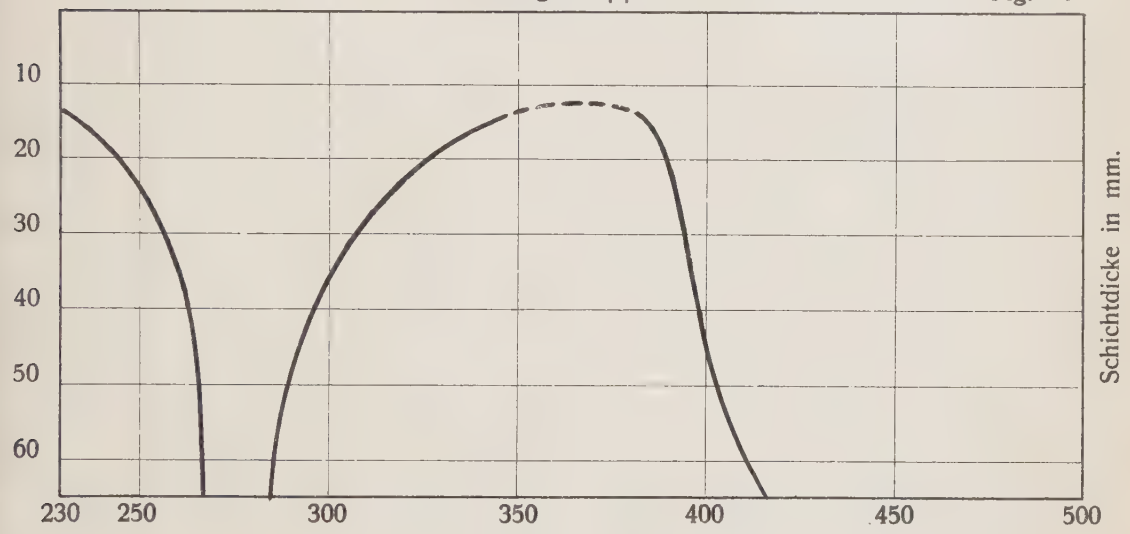

Wellenlänge in μμ
Fig. 2a
10
20
30
40
50
60
230
250
300
350
400
450
500
Schichtdicke in mm.


Wellenlänge in μμ
Fig. 2b
10
20
30
40
50
60
230
250
300
350
400
450
500
Schichtdicke in mm.

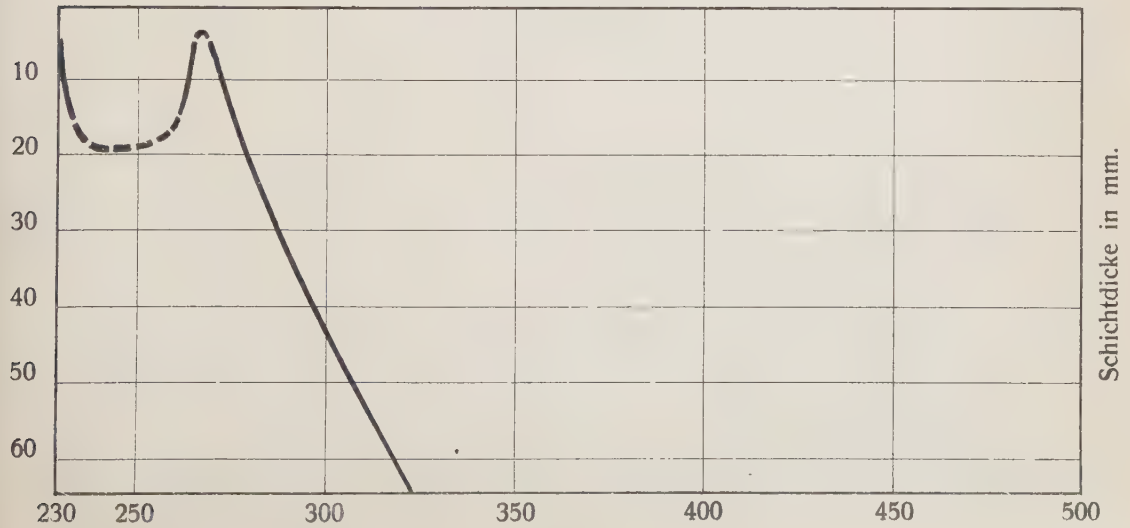
Wellenlänge in $\mu\mu$ Fig. 3




Wellenlänge in $\mu\mu$ Fig. 4

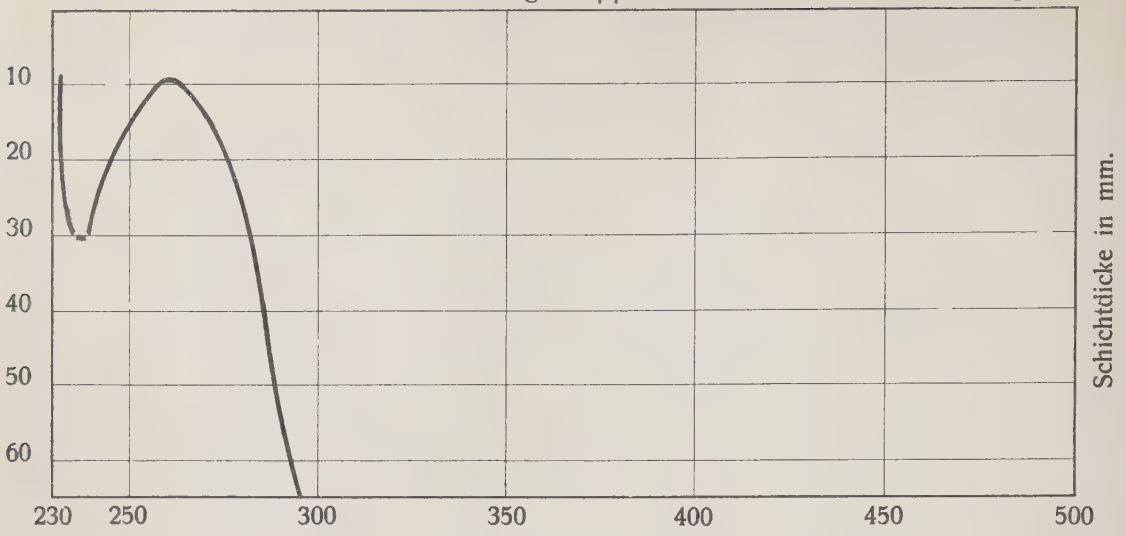



Wellenlänge in $\mu\mu$ Fig. 5



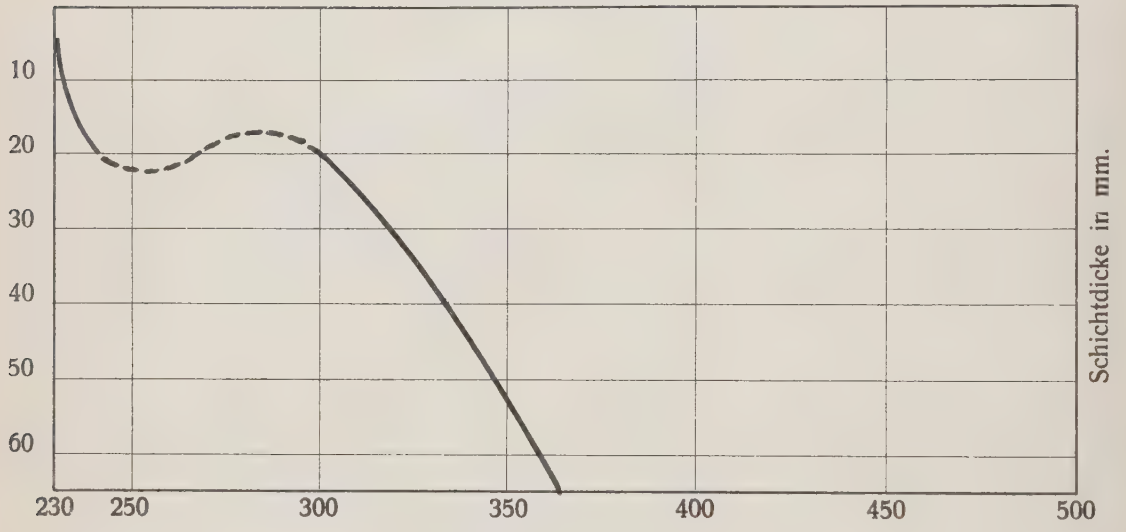
Wellenlänge in $\mu\mu$

Fig. 6



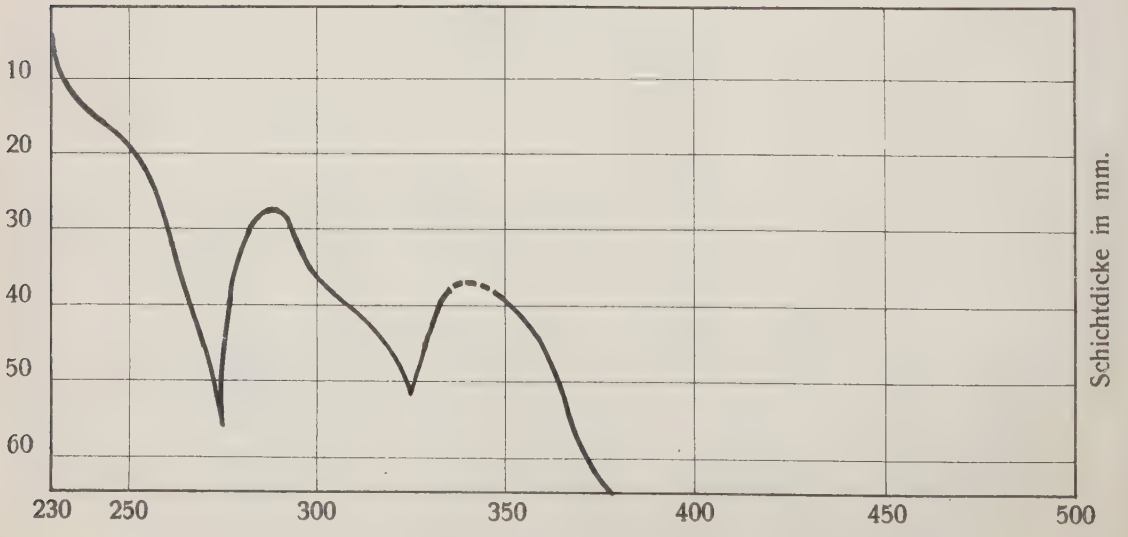

Wellenlänge in $\mu\mu$

Fig. 7



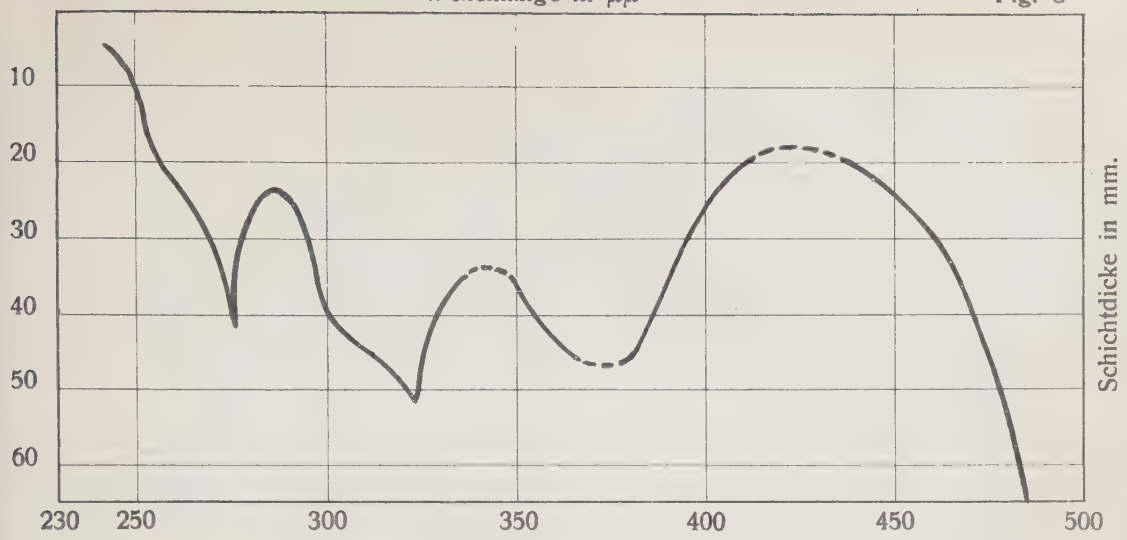

Wellenlänge in $\mu\mu$

Fig. 8[a]



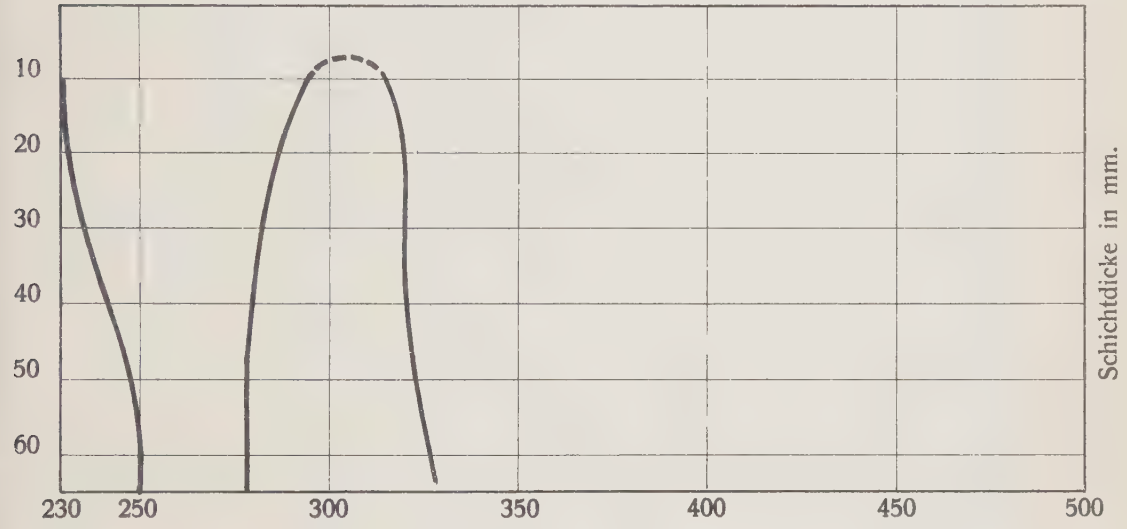
Wellenlänge in $\mu\mu$

Fig. 8 b



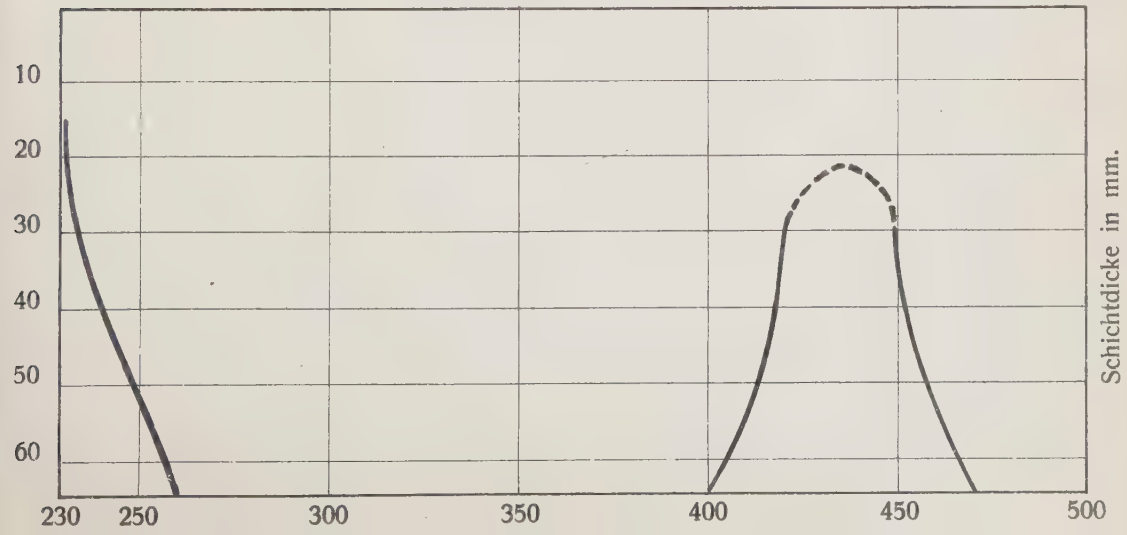

Wellenlänge in $\mu\mu$

Fig. 9 a



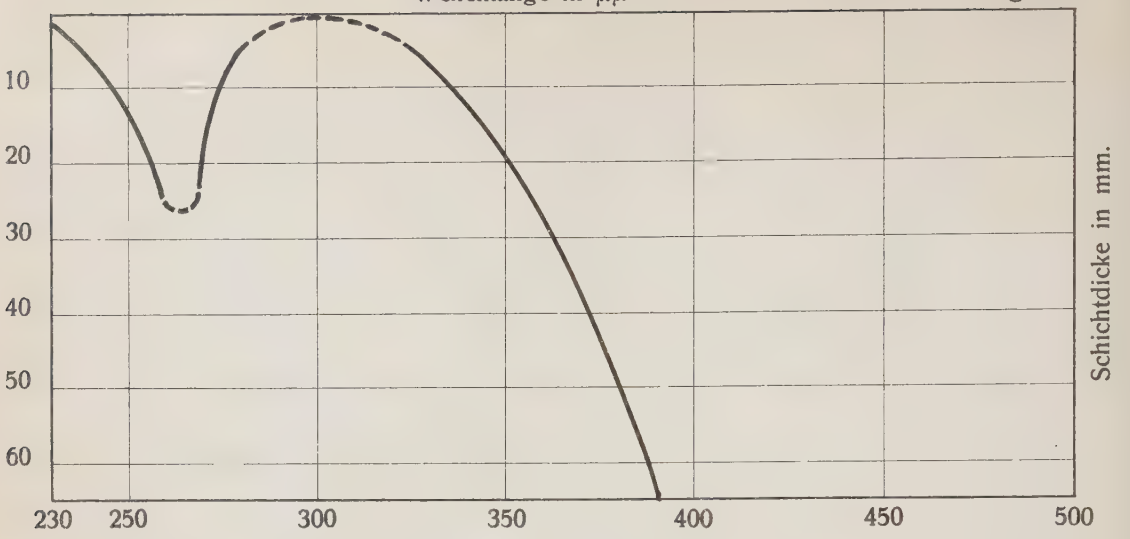

Wellenlänge in $\mu\mu$

Fig. 9 b



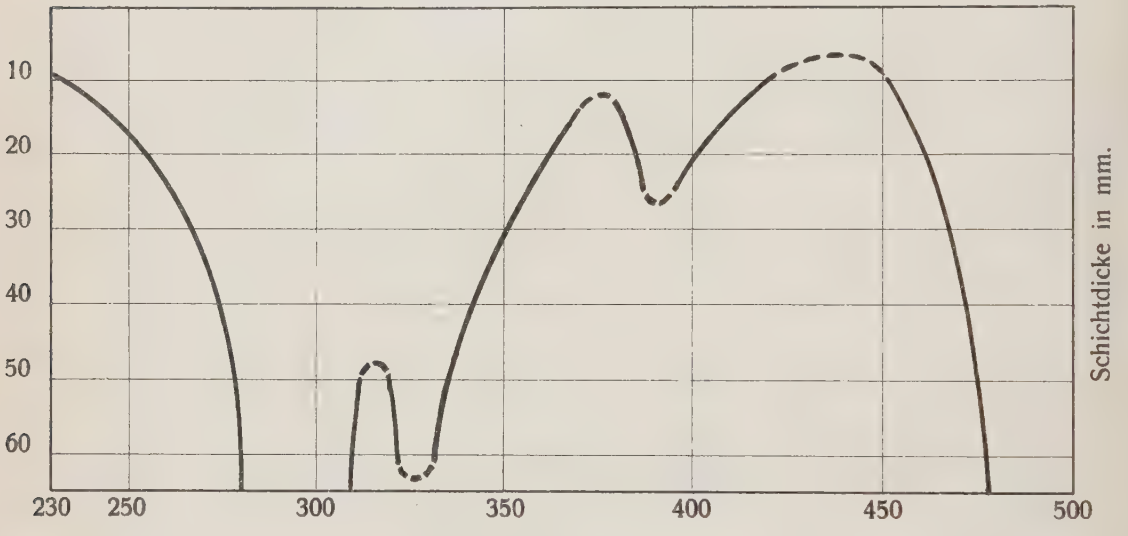
Wellenlänge in $\mu\mu$

Fig. 10 a



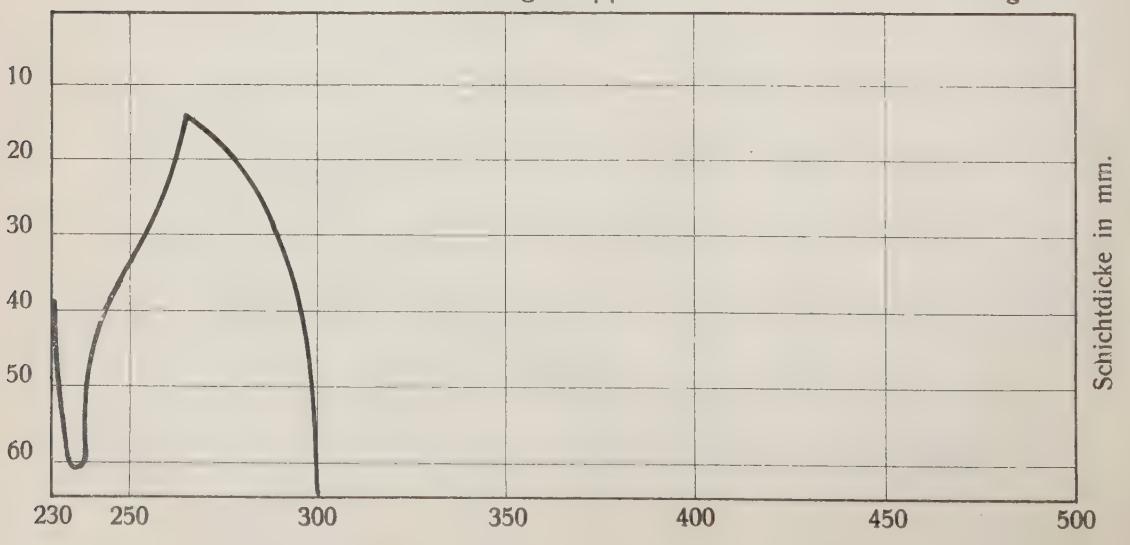

Wellenlänge in $\mu\mu$

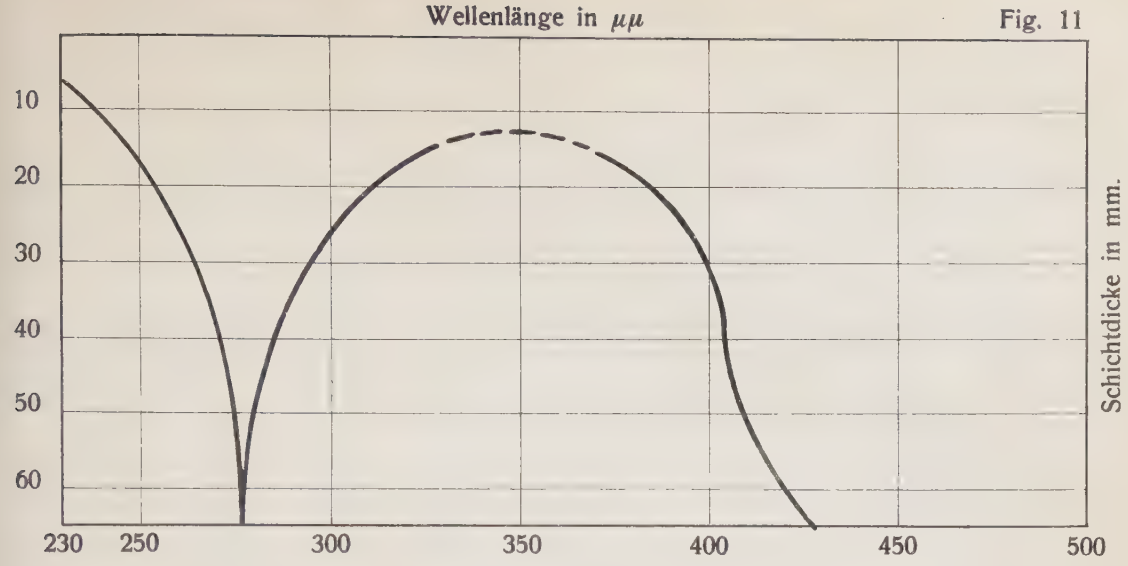
Fig. 10 b

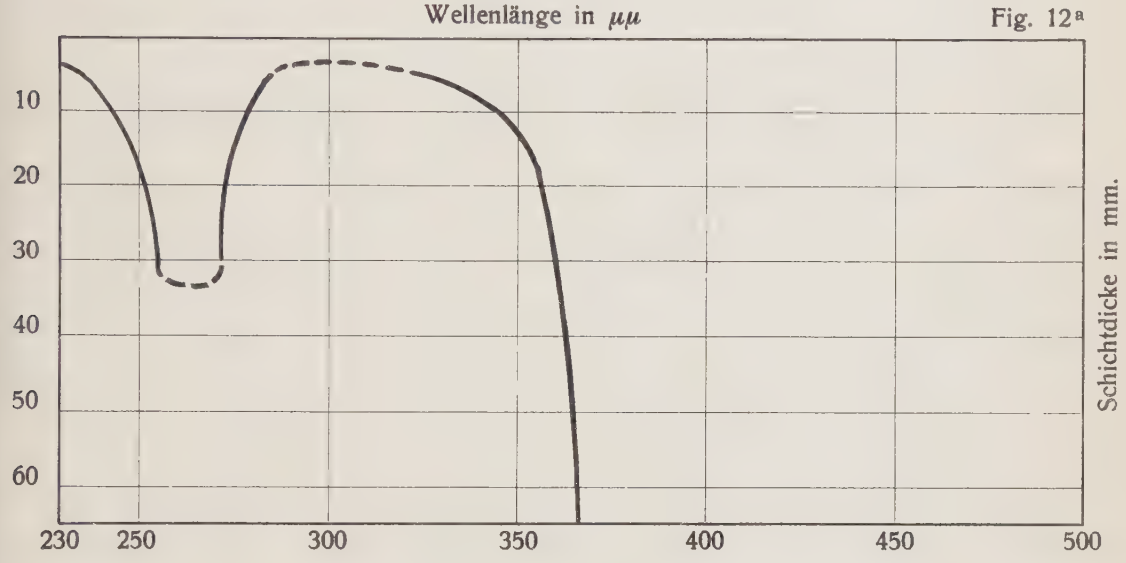


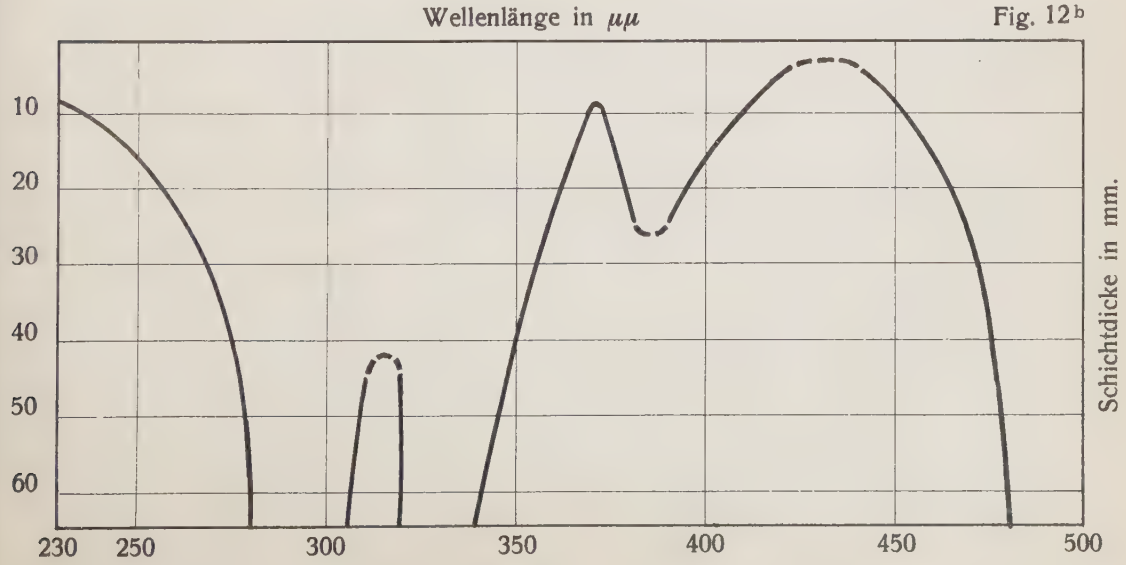

Wellenlänge in $\mu\mu$

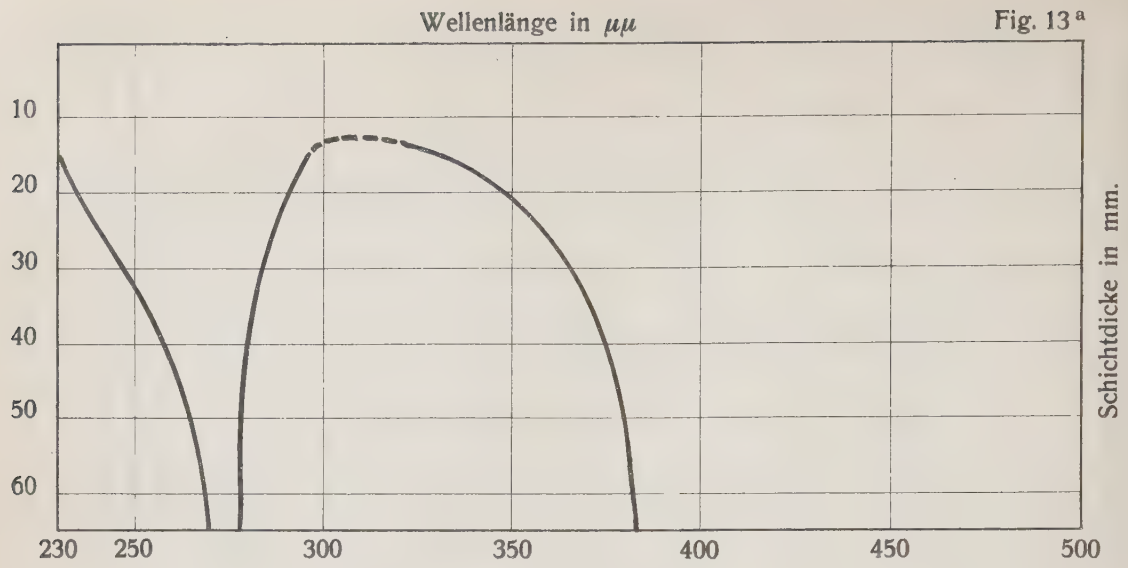
Fig. 10 c

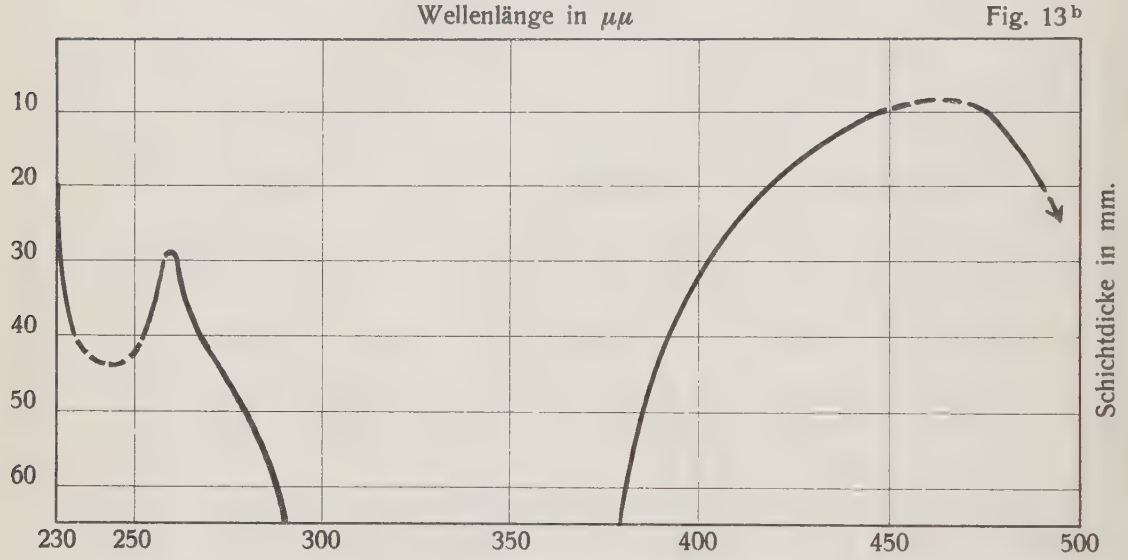


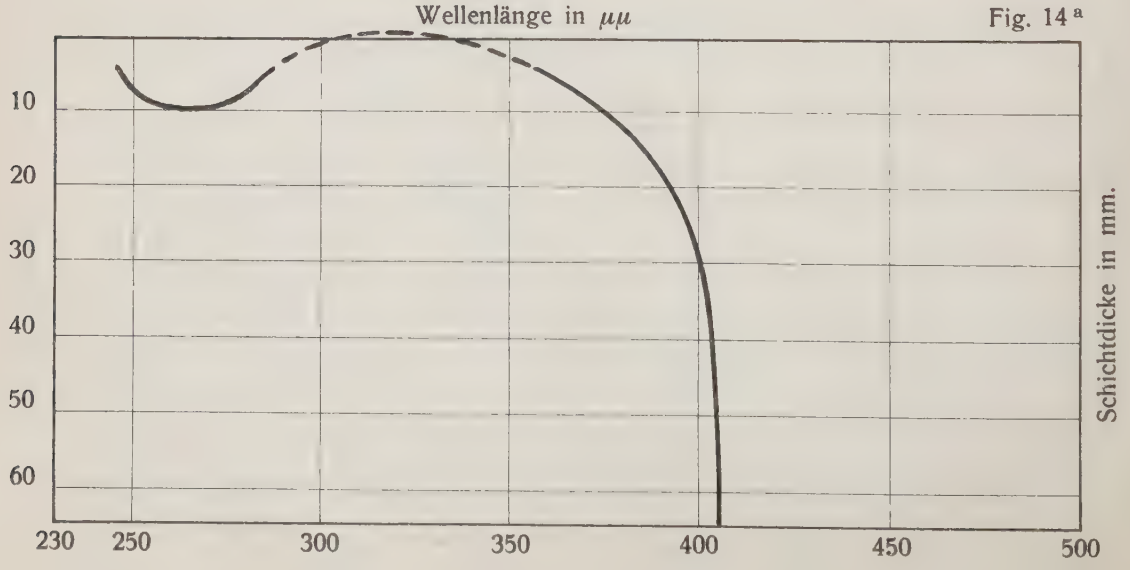

Wellenlänge in μμ
Fig. 11
10
20
30
40
50
60
230
250
300
350
400
450
500
Schichtdicke in mm.


Wellenlänge in μμ
Fig. 12a
10
20
30
40
50
60
230
250
300
350
400
450
500
Schichtdicke in mm.


Wellenlänge in μμ
Fig. 12b
10
20
30
40
50
60
230
250
300
350
400
450
500
Schichtdicke in mm.


Wellenlänge in μμ
Fig. 13 a
10
20
30
40
50
60
230
250
300
350
400
450
500
Schichtdicke in mm.


Wellenlänge in μμ
Fig. 13 b
10
20
30
40
50
60
230
250
300
350
400
450
500
Schichtdicke in mm.


Wellenlänge in μμ
Fig. 14 a
10
20
30
40
50
60
230
250
300
350
400
450
500
Schichtdicke in mm.

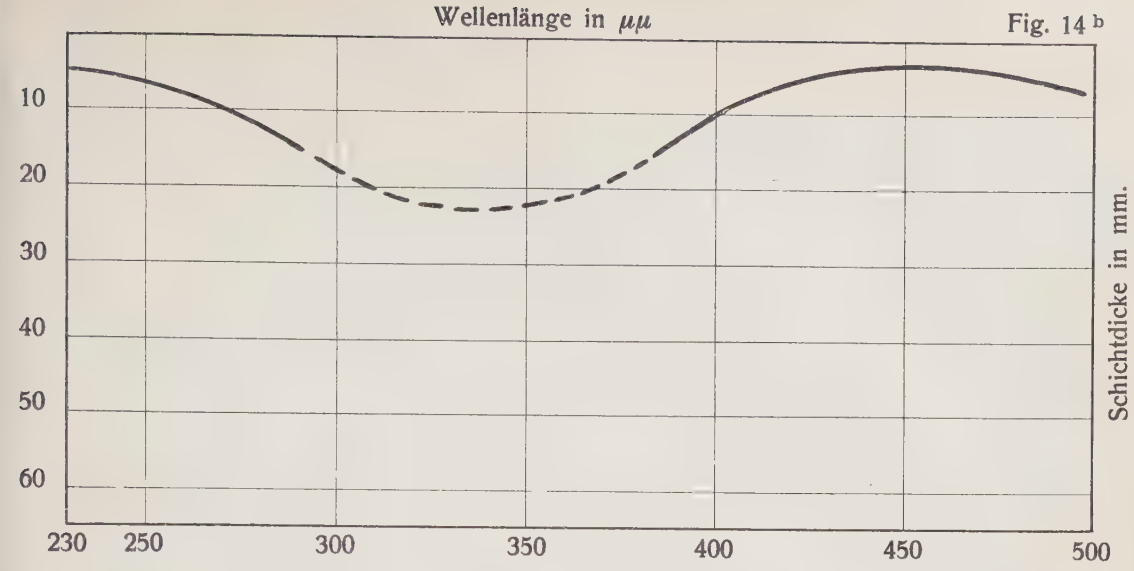



Fig. 14 b

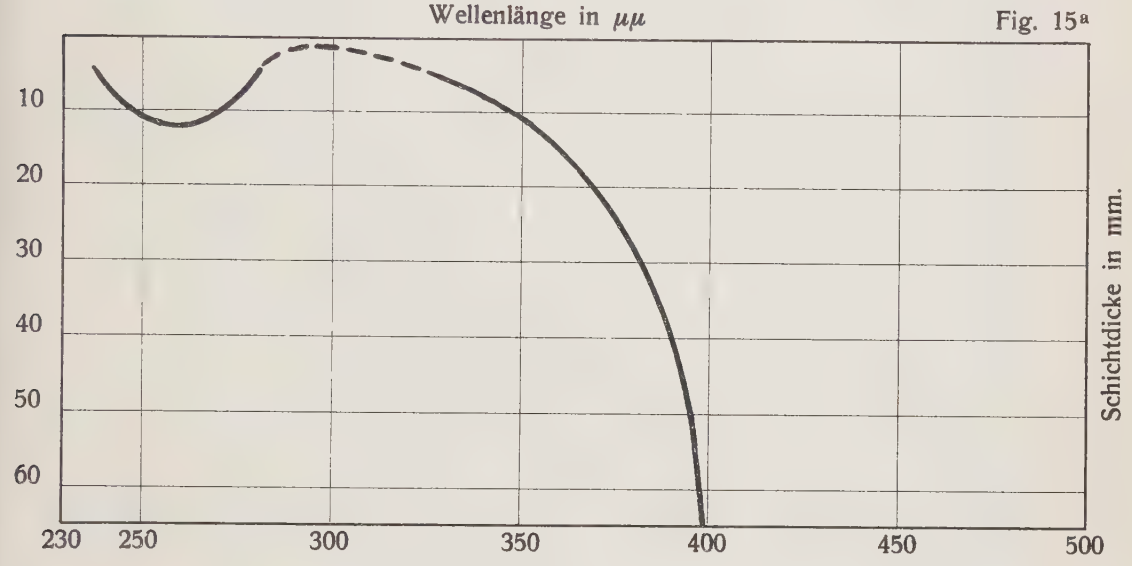



Fig. 15 a

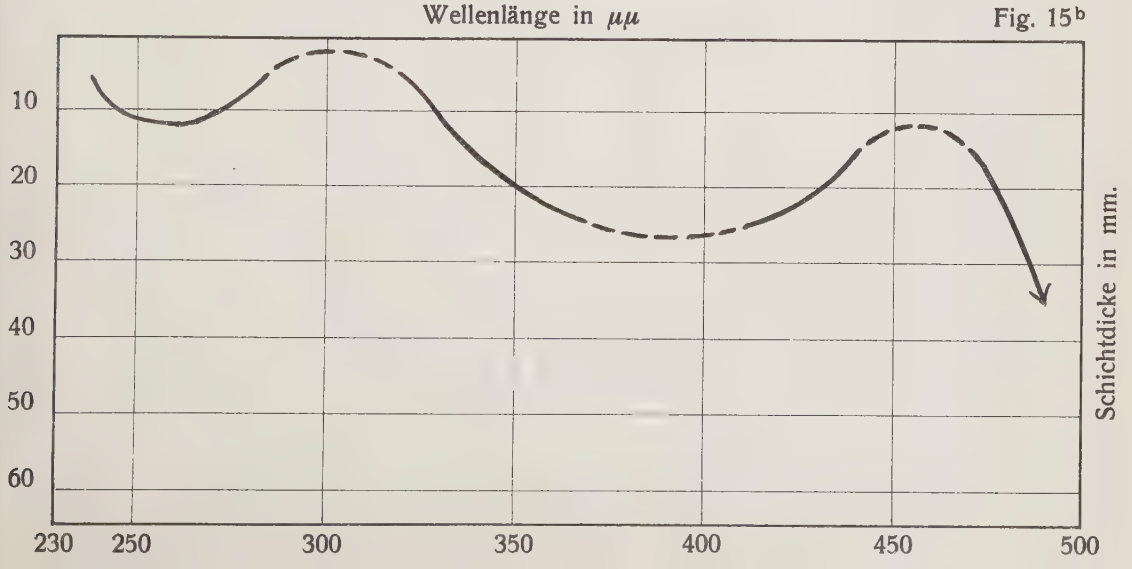
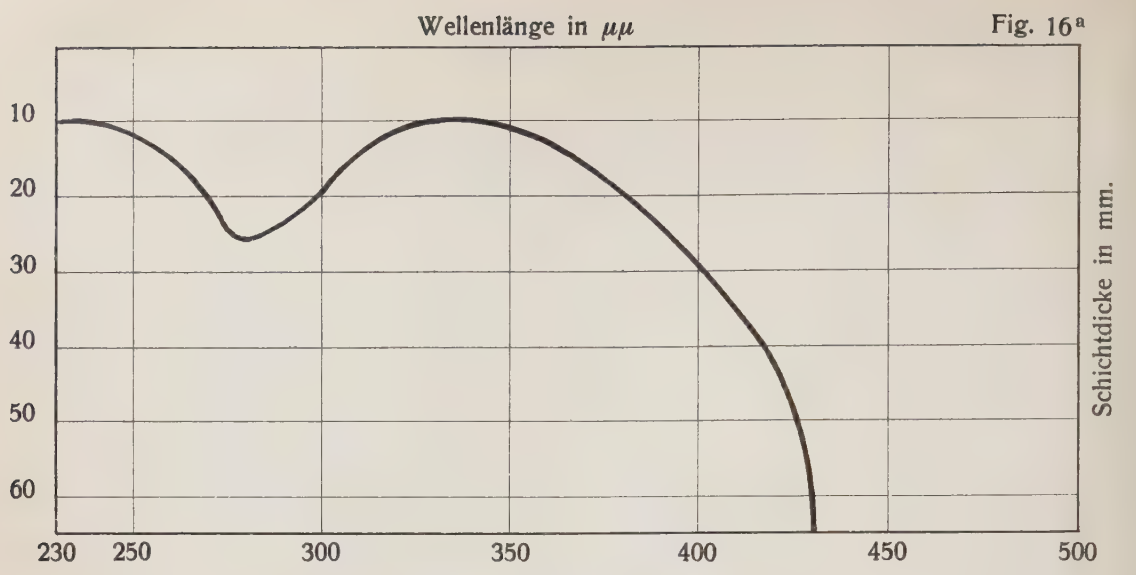
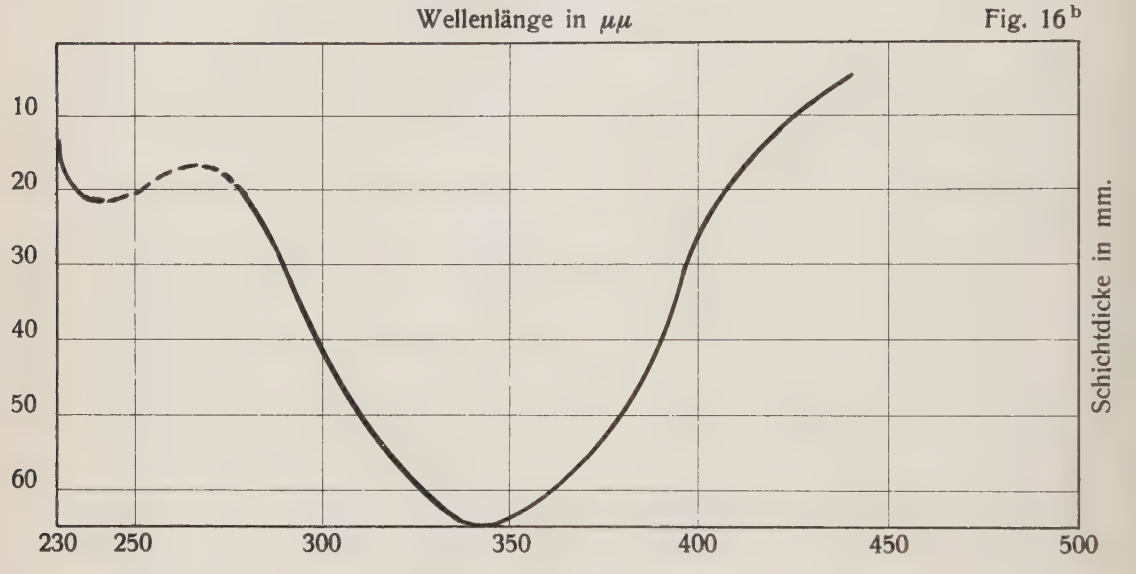
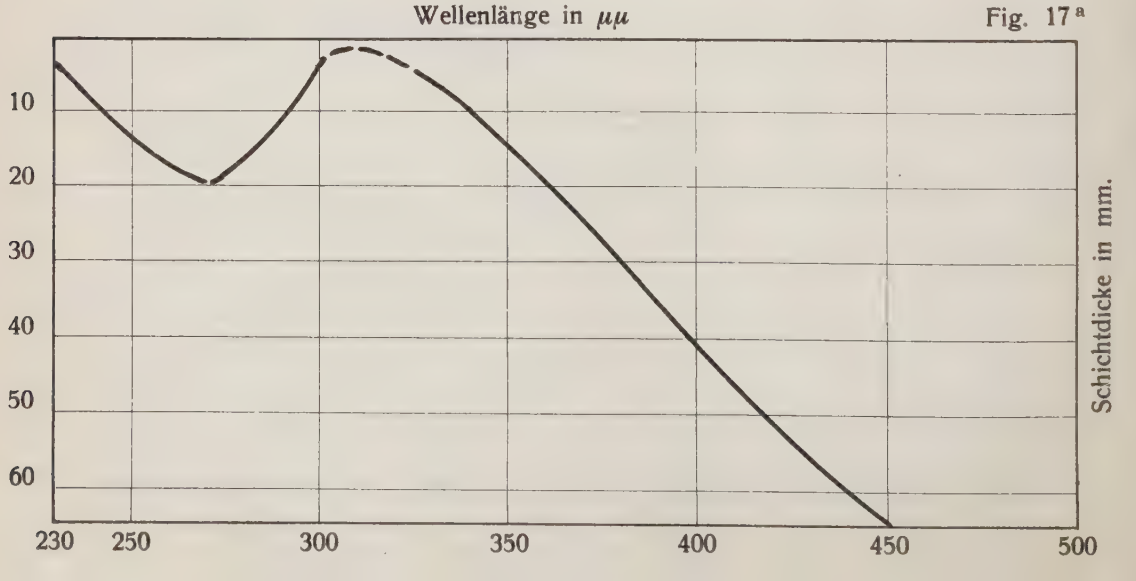
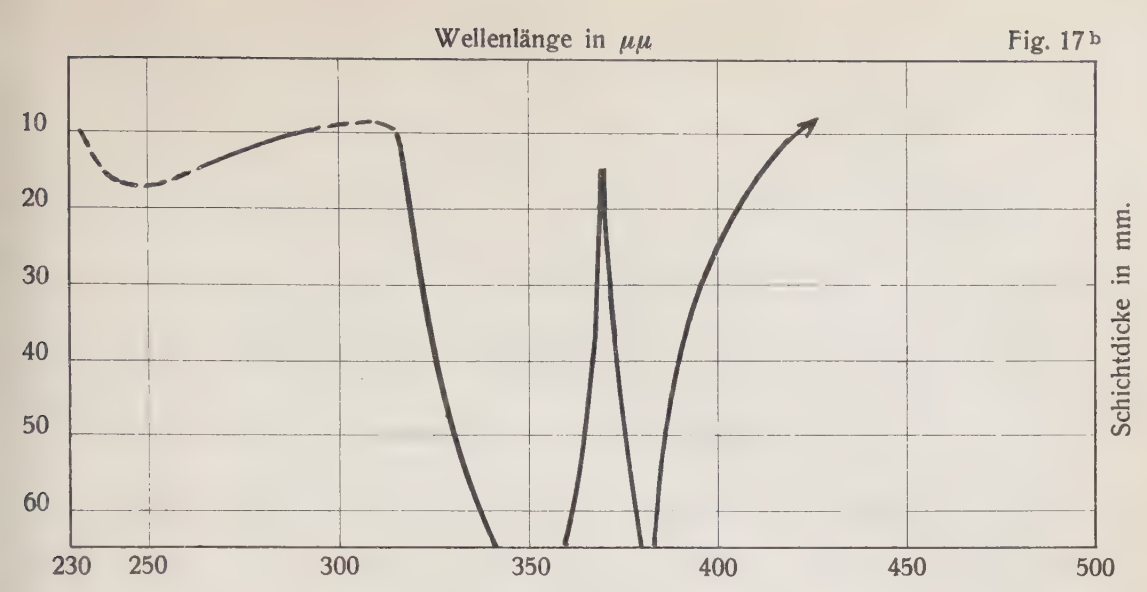


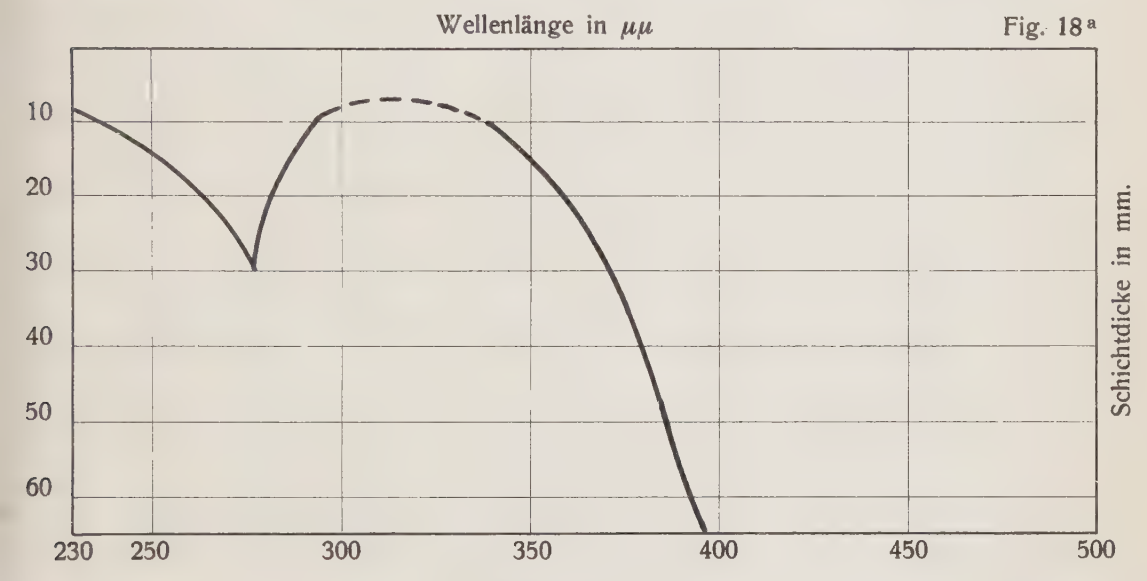

Fig. 15 b

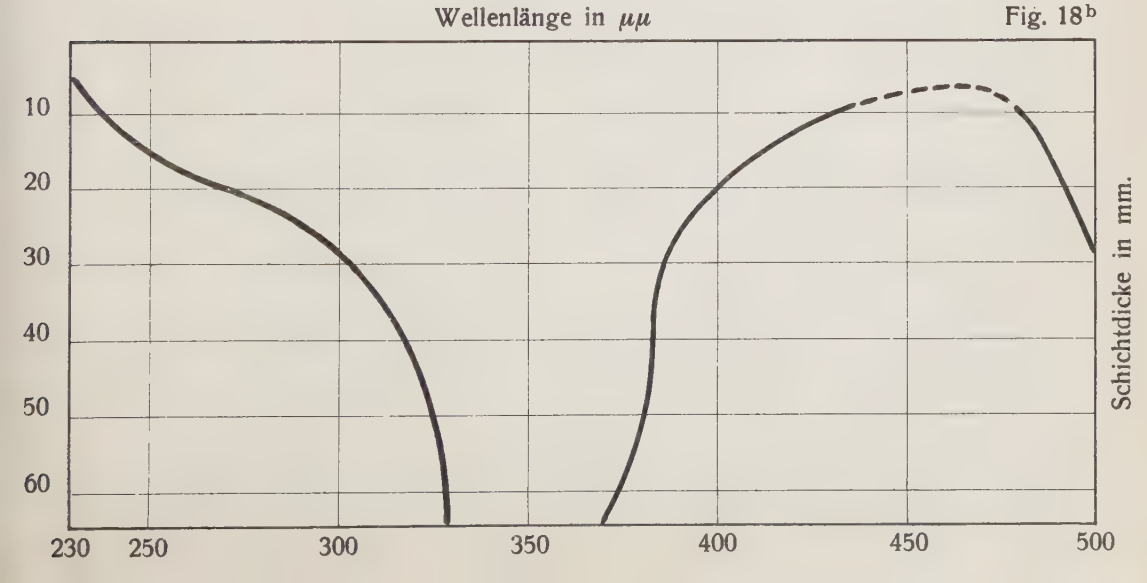

Wellenlänge in μμ
Fig. 16a
10
20
30
40
50
60
230
250
300
350
400
450
500
Schichtdicke in mm.

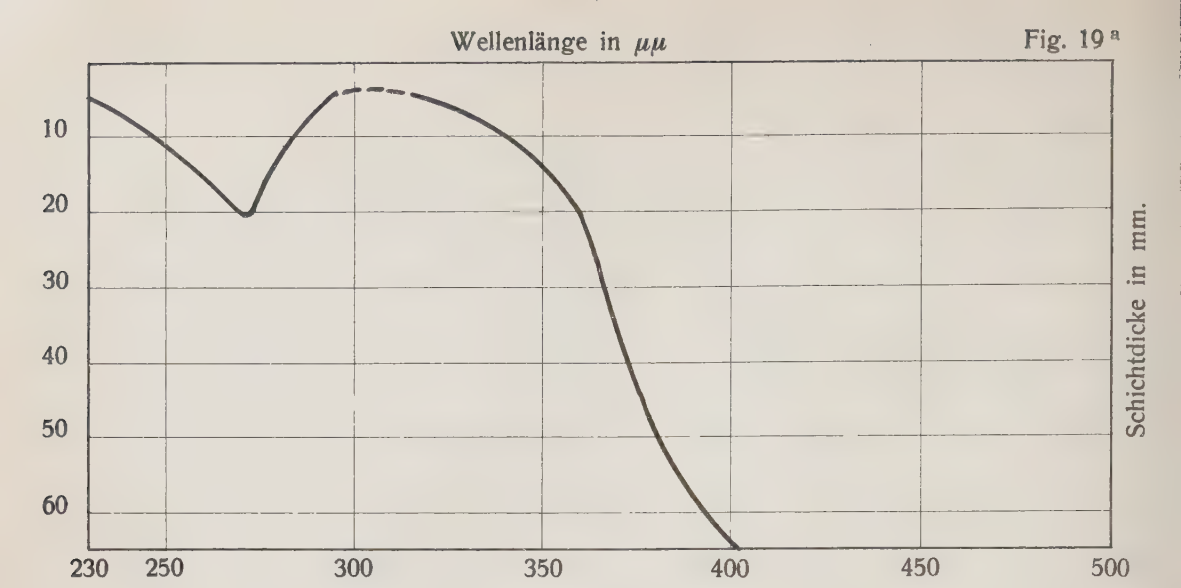

Wellenlänge in μμ
Fig. 16b
10
20
30
40
50
60
230
250
300
350
400
450
500
Schichtdicke in mm.

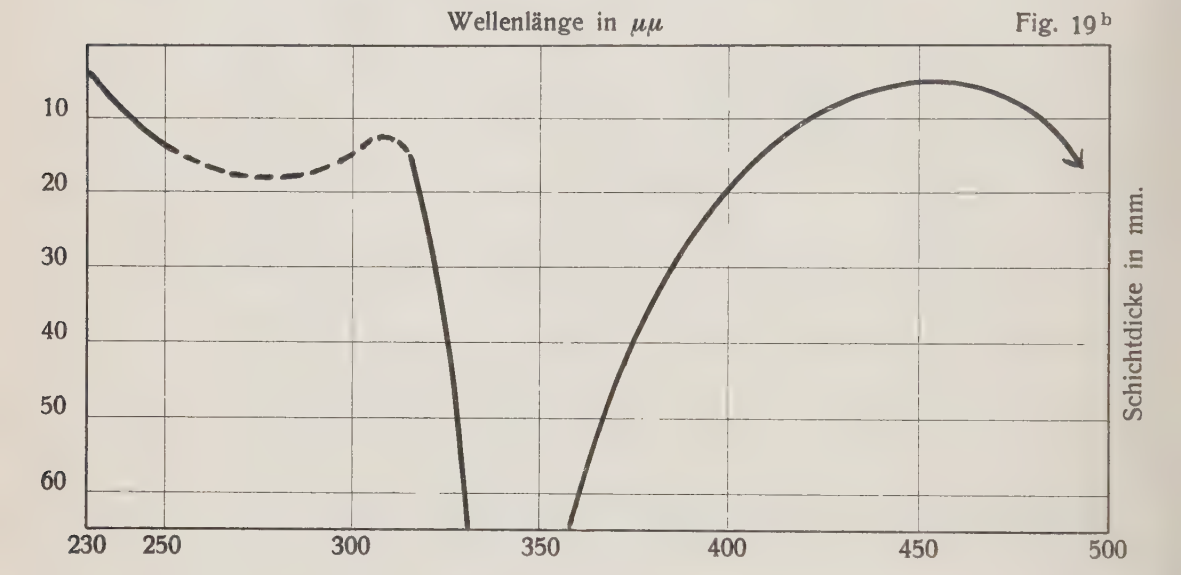

Wellenlänge in μμ
Fig. 17a
10
20
30
40
50
60
230
250
300
350
400
450
500
Schichtdicke in mm.

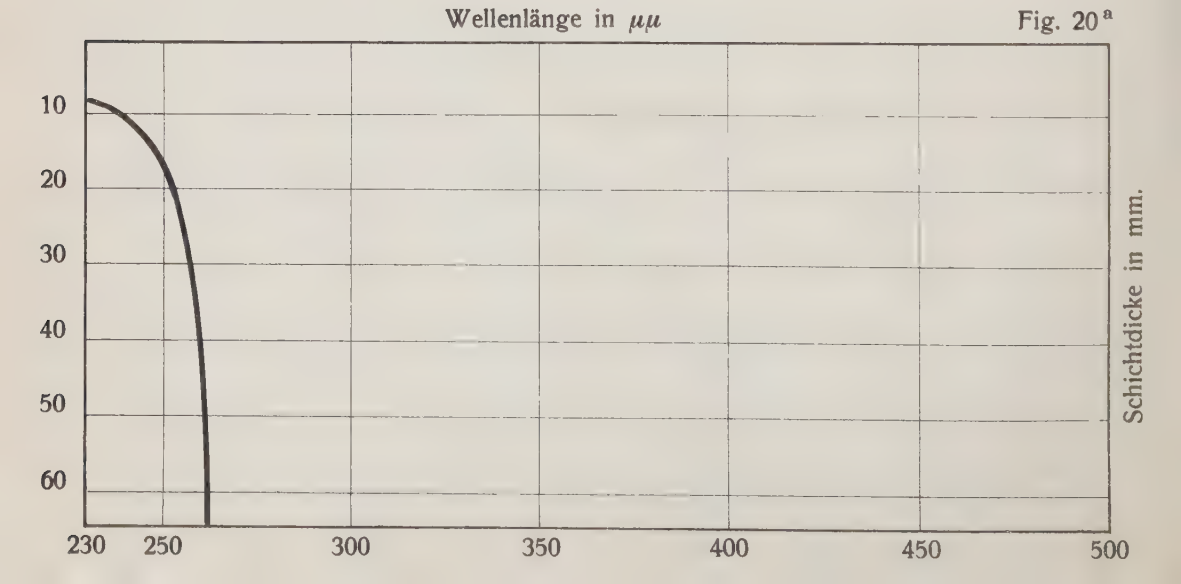

Wellenlänge in μμ
Fig. 17b
10
20
30
40
50
60
230
250
300
350
400
450
500
Schichtdicke in mm.

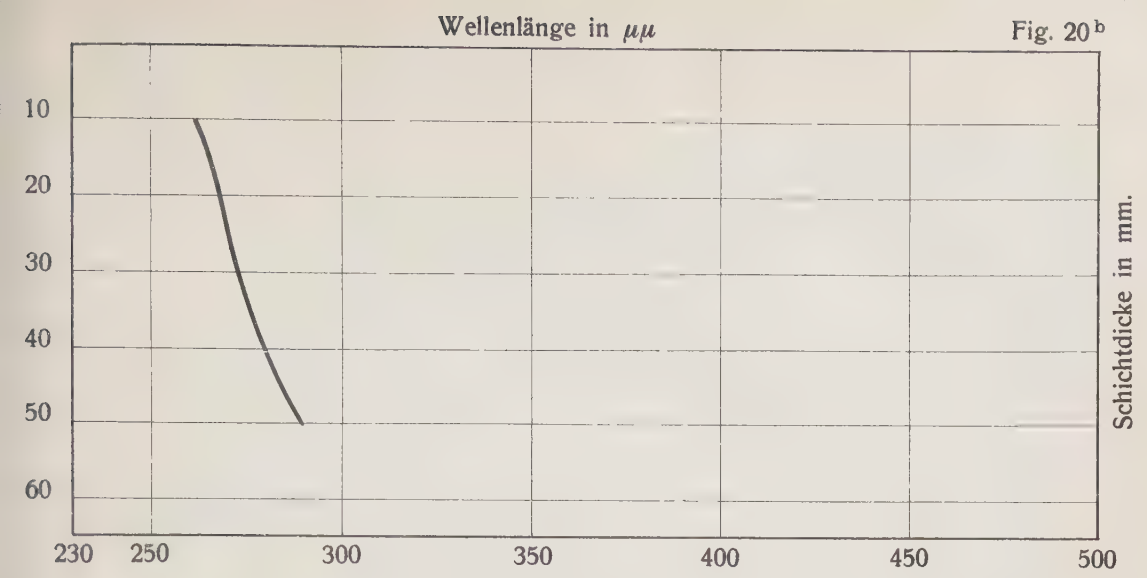

Wellenlänge in μμ
Fig. 18a
10
20
30
40
50
60
230
250
300
350
400
450
500
Schichtdicke in mm.

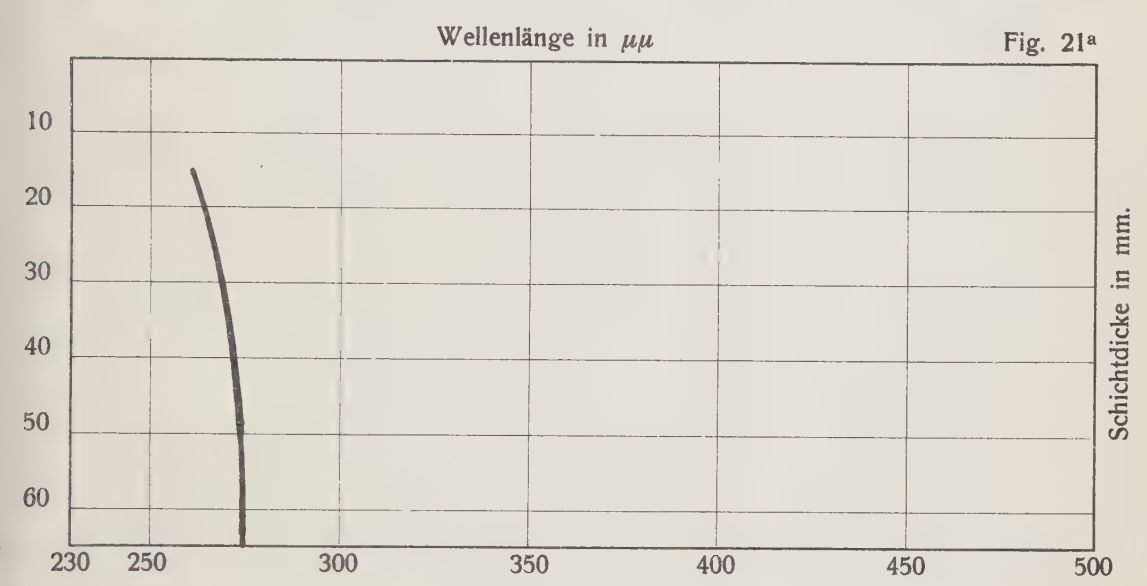

Wellenlänge in μμ
Fig. 18b
10
20
30
40
50
60
230
250
300
350
400
450
500
Schichtdicke in mm.

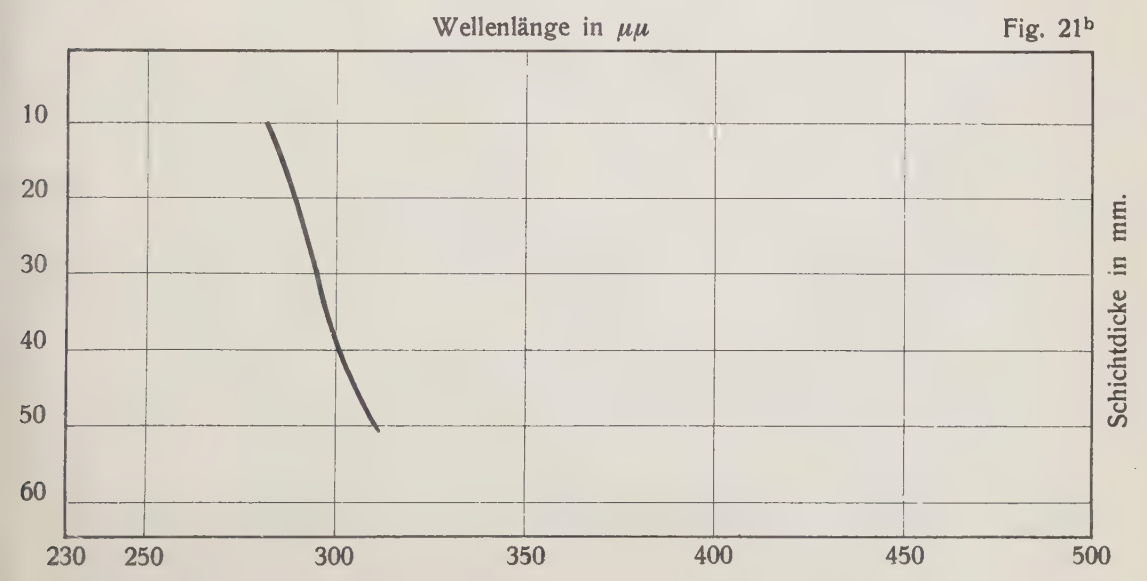

Wellenlänge in μμ
Fig. 19 a
10
20
30
40
50
60
230
250
300
350
400
450
500
Schichtdicke in mm.

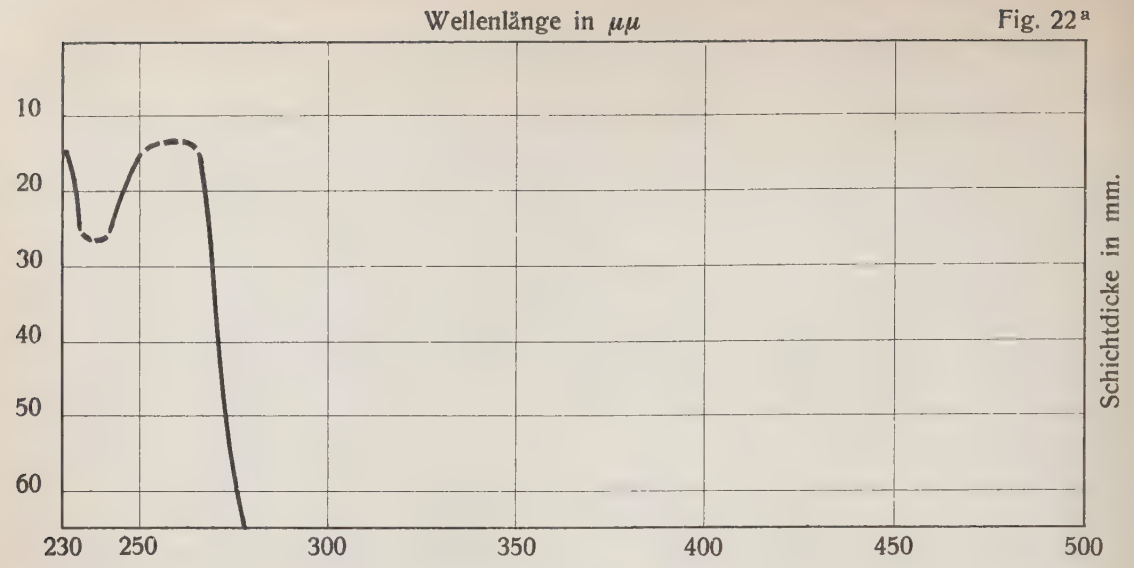

Wellenlänge in μμ
Fig. 19 b
10
20
30
40
50
60
230
250
300
350
400
450
500
Schichtdicke in mm.

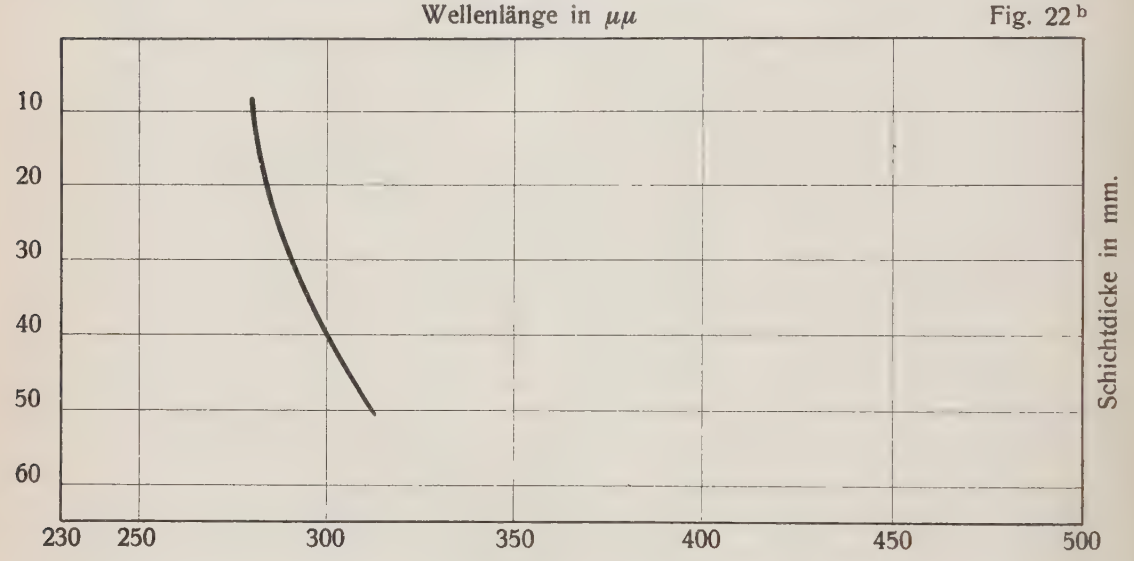

Wellenlänge in μμ
Fig. 20 a
10
20
30
40
50
60
230
250
300
350
400
450
500
Schichtdicke in mm.

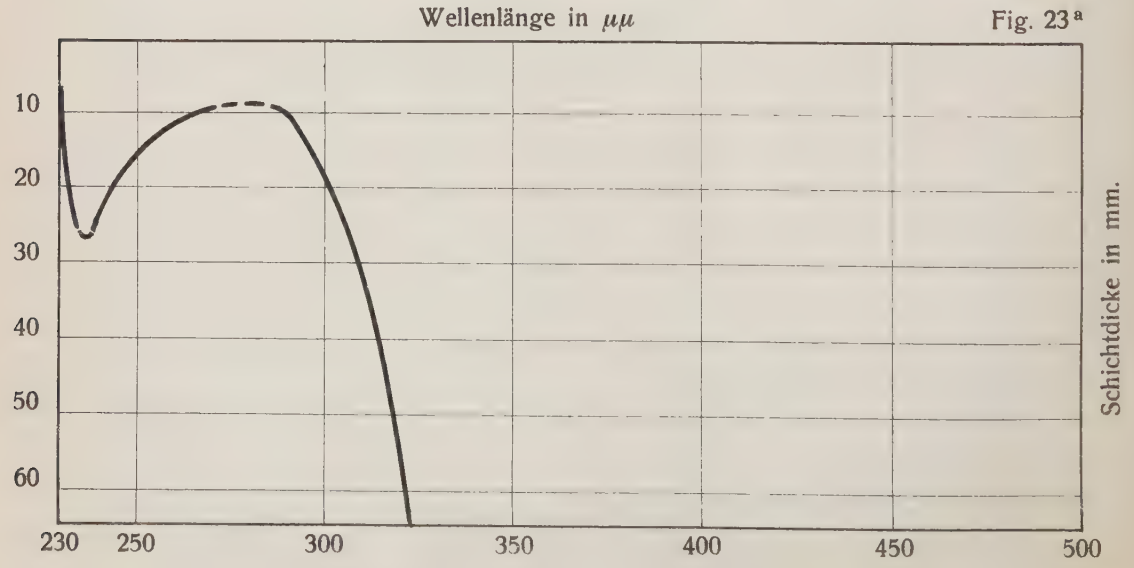

Wellenlänge in μμ
Fig. 20b
10
20
30
40
50
60
230
250
300
350
400
450
500
Schichtdicke in mm.


Wellenlänge in μμ
Fig. 21a
10
20
30
40
50
60
230
250
300
350
400
450
500
Schichtdicke in mm.

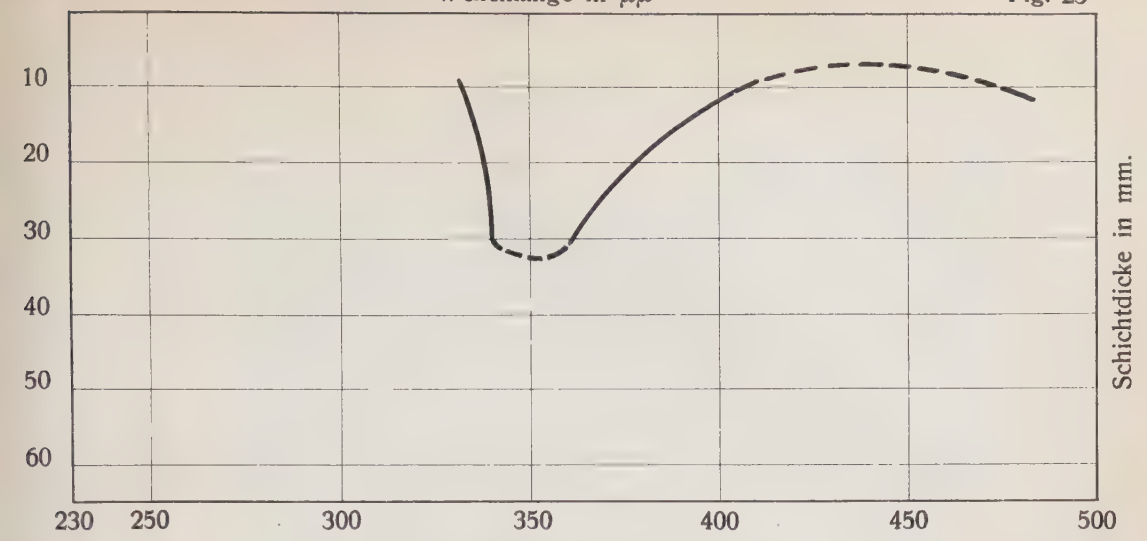

Wellenlänge in μμ
Fig. 21b
10
20
30
40
50
60
230
250
300
350
400
450
500
Schichtdicke in mm.


Wellenlänge in μμ
Fig. 22a
10
20
30
40
50
60
230
250
300
350
400
450
500
Schichtdicke in mm.

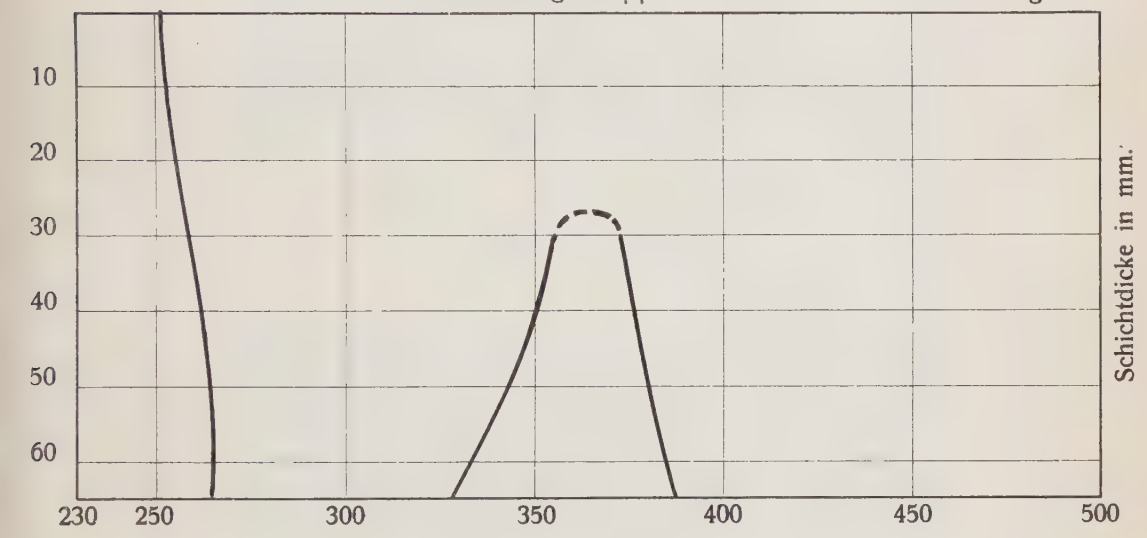

Wellenlänge in μμ
Fig. 22b
10
20
30
40
50
60
230
250
300
350
400
450
500
Schichtdicke in mm.


Wellenlänge in μμ
Fig. 23a
10
20
30
40
50
60
230
250
300
350
400
450
500
Schichtdicke in mm.

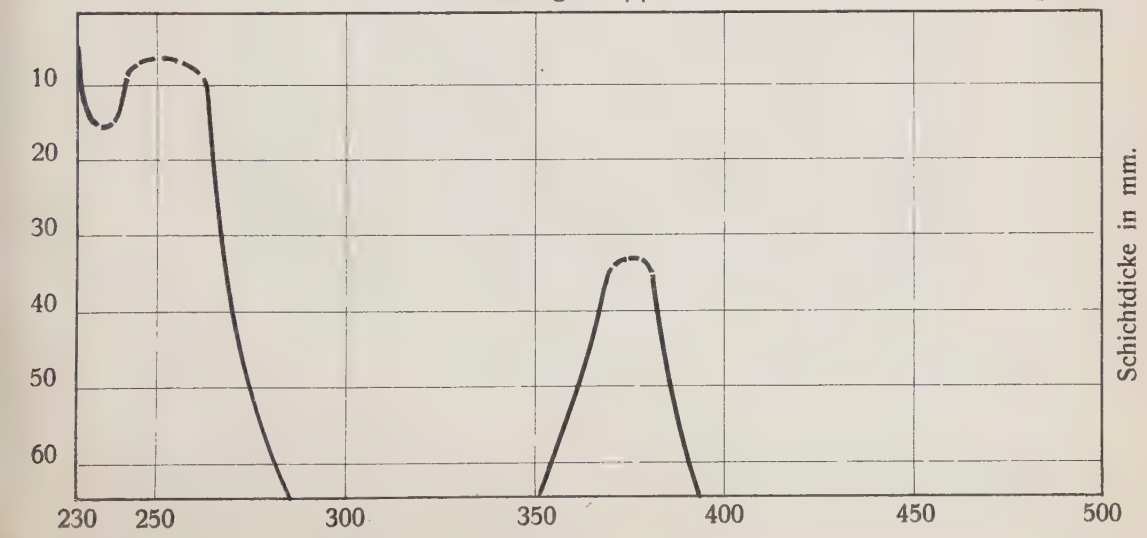
Wellenlänge in $\mu\mu$ Fig. 23b

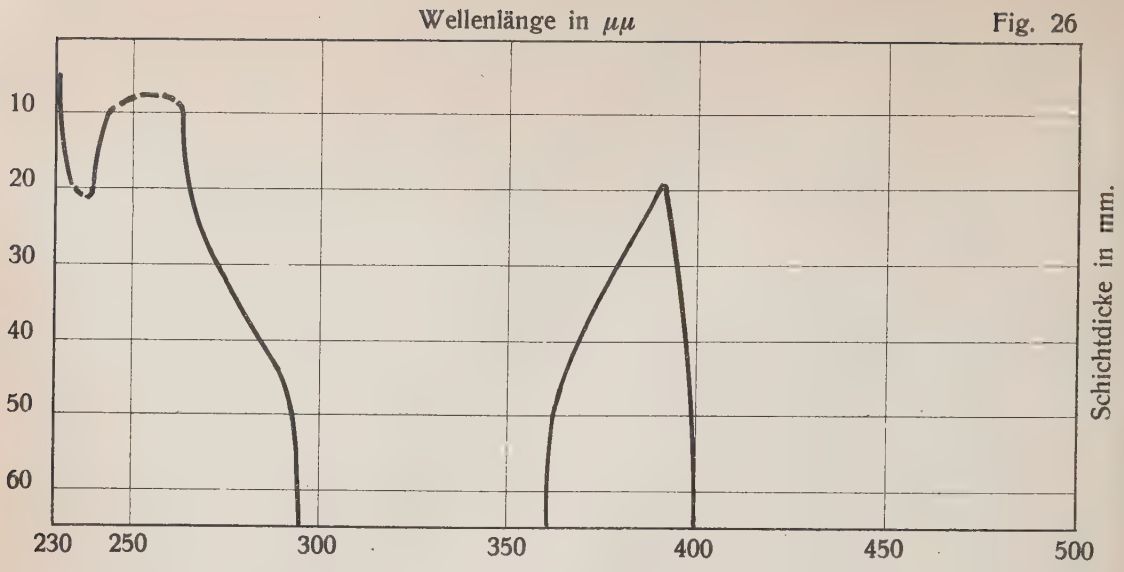


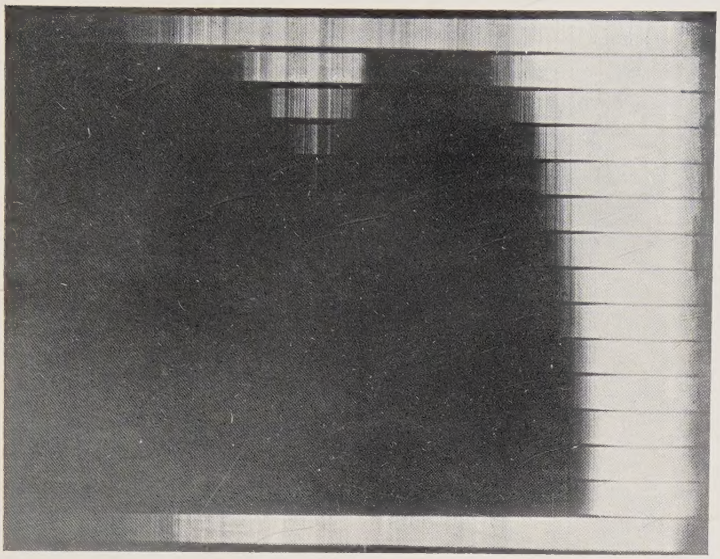

Wellenlänge in $\mu\mu$ Fig. 24



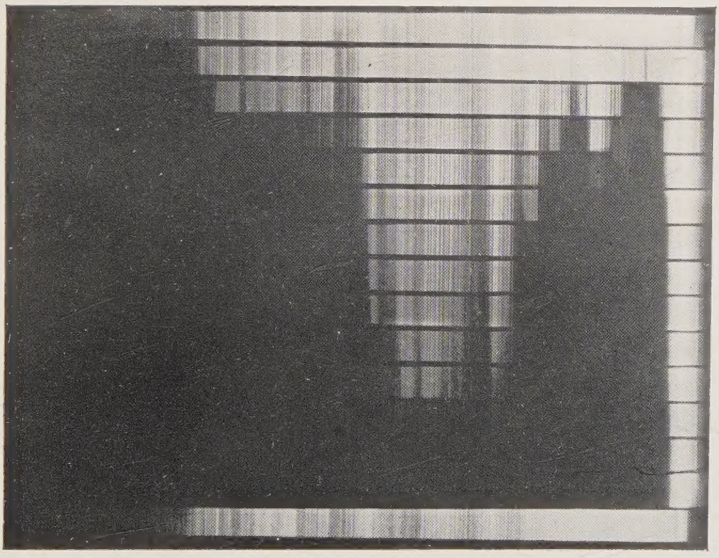

Wellenlänge in $\mu\mu$ Fig. 25




Wellenlänge in μμ
Fig. 26
10
20
30
40
50
60
230
250
300
350
400
450
500
Schichtdicke in mm.



**Spektrographische Aufnahme von Auraminbase** $\frac{n}{10000}$ (Fig. 10a).



**Spektrographische Aufnahme vom Auraminsalz** $\frac{n}{10000}$ (Fig. 10b).